

Die $(Y=)\overset{|}{\underset{|}{P}}-\overset{|}{\underset{|}{P}}=Y / \overset{|}{\underset{|}{P}}-Y-\overset{|}{\underset{|}{P}}(=Y)$ -Isomerie

Überblick und neue Beiträge
aus dem Cyclophosphazenenbereich

Johann W. F. Högel

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549006_0007

Die $(Y=)\overset{|}{\underset{|}{P}}-\overset{|}{\underset{|}{P}}=Y$ / $\overset{|}{\underset{|}{P}}-Y-\overset{|}{\underset{|}{P}}(=Y)$ -Isomerie

Überblick und neue Beiträge aus dem
Cyclophosphazenenbereich

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Johann W.F.Högel

aus Augsburg

—
10.3.1978

Berichterstatter: 1. Prof.Dr.rer.nat. Alfred Schmidpeter
2. Prof.Dr.rer.nat. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 13. April 1978



Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist von Herbst 1968 bis Sommer 1977 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München entstanden. Die erste Literatur habe ich 1968/69 gesammelt und die eigenen präparativen Arbeiten Ende 1973 abgeschlossen. 1976 habe ich die bis dahin auf das Doppelte ihres Umfanges von 1970 angeschwollene Literatur ergänzt und die Arbeit bis zum Sommer 1977 angefertigt. Die Beschäftigung mit Massenspektren und spektroskopischen Rechenproblemen von Cyclophosphazenen in den Jahren 1974 und 1975 hat aus Platzgründen keine Aufnahme in dieser Arbeit gefunden.

Zu großem Dank bin ich verpflichtet

Herrn Prof.Dr.rer.nat.Alfred Schmidpeter,

der mir Anleitung und Unterstützung durch stete Diskussion gewährte und der Arbeit großes Interesse entgegenbrachte.

Meinen Kollegen danke ich für gute Zusammenarbeit in all diesen Jahren, insbesondere Herrn Dr.K.Blanck als Diskussionspartner im Bereich der Cyclophosphazene und der NMR-Spektroskopie. Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts, die auf ihre Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, besonders Frau G.Ziegler für die geduldige Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren, Herrn U.Türk desgleichen für die ^{31}P -NMR-Spektren und Laborunterstützung, sowie Herrn Glasbläsermeister A.Ochs, der aus seiner reichen Erfahrung die Geräte zum Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gefertigt hat. Präparativ mitgeholfen haben im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums Fräulein U. Schmailzl und die Herren St.Andrae, Th.v.Criegern und H.Tautz.

Nicht vergessen möchte ich, Herrn Prof.F.R.Ahmed vom National Research Council of Canada, Division of Biological Sciences, Ottawa, zu danken für die bereitwillige Strukturermittlung des BiphosphazenyIs.

Dem Freistaat Bayern danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und Mitteln aus der Graduiertenförderung. Mein persönlicher Dank gilt zuletzt meiner Frau, Dr.Agnes Högel, die durch Ermutigung und finanzielle Unterstützung wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	
A Einführung	1
1. Strukturelemente der Phosphorverbindungen	1
2. Strukturen mit P-P-Gerüst	3
3. Die 1.2-Verschiebung in Phosphorverbindungen (R ₂ PY)X	4
3.1. Die Isomerie mit X = H (Prototropie)	5
3.2. Die Isomerie mit X ≠ H	7
3.3. Die Isomerie mit X = P ^{III} und P ^V (Problemstellung)	8
B Literatur	11
1. Sammlung und Gegenüberstellung der Isomeren entspr. A 3.3.	11
1.1. Biphosphine, einfach oxidiert, und ihre isomeren Diphosphorverbindungen mit Y-Brücke (Tab.3)	13
1.2. Biphosphine, zweifachoxidiert, und ihre isomeren Diphosphorverbindungen mit Y-Brücke (Tab.4)	25
2. Literaturüberschau und -auswertung der Tab.3 und 4	39
2.1. Synthesereaktionen P ^{III} +P ^{III}	40
2.1.1. Reaktionen ohne Basenhilfe	43
2.1.2. Reaktionen mit Hilfsbase	48
2.1.3. Reaktionen nach Deprotonierung	53
2.2. Synthesereaktionen P ^{III} +P ^V	56
2.2.1. Reaktionen ohne Basenhilfe	59
2.2.2. Reaktionen mit Hilfsbase	61
2.2.3. Reaktionen nach Deprotonierung	63
2.3. Andere Synthesen aus zwei P-Verbindungen	66
2.4. Reaktionen am vorgegebenen Gerüst	68
2.5. Umlagerungen und Gleichgewichtslage	70
2.5.1. Umlagerungen für X = R ₂ P	70
2.5.1.1. Umlagerungen für Y = O	70
2.5.1.2. Umlagerungen für Y = S	78
2.5.1.3. Umlagerungen für Y = NZ, PZ, CZ ₂	81
2.5.2. Umlagerungen für X = R ₂ PY ¹	83
2.5.3. Dismutierungen	85
3. 1.2-Isomerie- und Struktur in PP-Ring- und PP-Käfig- verbindungen	87

	Seite
Anmerkungen zu B aus eigenen Versuchen	95
C Ergebnisse eigener Untersuchungen	97
1. Umsetzungen des Hydrido-cyclophosphazens mit Monochlorphosphinen	98
1.1. NMR-Spektren der Umsetzungsprodukte	99
1.2. Eigenschaften und Reaktionen der Umsetzungs- produkte	104
2. Umsetzungen des Hydrido-cyclophosphazens mit MePCl_2 , PCl_3 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	109
3. Umsetzungen des Hydrido-cyclophosphazens mit P^{V} -Chloriden	111
3.1. Deprotonierung des Hydrido-cyclophosphazens	112
3.2. Umsetzungen des Anions mit Phosphinylchloriden ..	112
3.2.1. Spektren der 2-Phosphinyl-cyclophosphazene	115
3.3. Umsetzung des Anions mit 2-Chlor-cyclophosphazen	120
3.3.1. Spektren des Bicyclotriphosphazenyls	120
3.3.2. Molekülstruktur des Bicyclotriphosphazenyls	123
4. Umsetzungen des Anions mit Chloriden der 4.Hauptgruppe	124
4.1. NMR-Spektren der Umsetzungsprodukte	125
5. Umsetzungen des Hydrido-cyclophosphazens mit Perthiophosphonsäureanhydriden	129
5.1. Überlegungen zum Ablauf der Reaktion	132
D Experimentelle Angaben	134
1. Vorbemerkungen	134
1.1. Arbeitsweise, Schutzgas und Lösungsmittel	134
1.2. Analysen und Spektren	134
2. Ausgangsverbindungen	135
3. Versuche	138
3.1. Versuche an einfachen P-Verbindungen	138
3.2. Cyclophosphazene mit P^{III} -Resten und deren Reaktionsprodukte	141
3.3. Cyclophosphazene mit P^{V} -Resten und anderen	147
E Anhang: Biphosphine ungewöhnlicher Koordinationszahl	155
F Zusammenfassung	166
G Literaturverzeichnisse	
1. Literaturverzeichnis zu den Tab.3 und 4	175
2. Literaturverzeichnis zur übrigen Arbeit	184

Abkürzungen:

Me = Methyl
Et = Ethyl
Pr = Propyl
Bu = Butyl
Pe = Pentyl
Hx = Hexyl
Bz = Benzyl
Ph = Phenyl
Tol = Toly1
Mesit = Mesityl
An = Anisyl
Alk = Alkyl
Ar = Aryl
All = Allyl
Styr = Styryl

i = iso
t = tertiär
n = neo
c = cyclo
o = ortho
m = meta
p = para
s = Singulett
d = Dublett
t = Triplett
q = Quartett
m = Multiplett
mc = Multiplett, zentriert

Py = Pyridin
PSE = Periodensystem
der Elemente
RT = Raumtemperatur
PE = Petrolether
RF = Rückfluß
wfr. = wasserfrei
B = Base

A Einführung

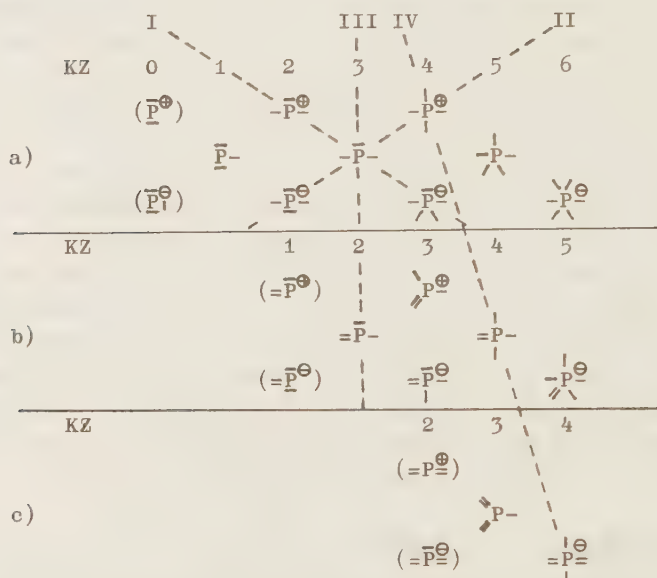
Neben den Wasserstoffverbindungen der Elemente - zum Studium einfacher Bindungsverhältnisse geeignet - gilt die Aufmerksamkeit der forschenden Chemiker auch schon immer Verbindungen mit einer Verknüpfung elementgleicher Atome - zum Studium besonderer Bindungsverhältnisse bestimmt, angefangen bei den einfachen Hantelmolekülen über Ketten (Ringe) und Schichten (Käfige) bis zu den dreidimensionalen Polymerstrukturen, je nach der Gruppenstellung des Elements im PSE. Mit Ausnahme der letztgenannten bietet der Phosphor all diese Strukturtypen: P_2 -Paare in den Biphosphinen und ihren Derivaten, unverzweigte und verzweigte P-Ketten, P_n -Ringe in den Cyclophosphinen und schließlich P-Käfige und P-Schichten in den verschiedenen Modifikationen des elementaren Phosphors. Hier soll in der Hauptsache von P_2 -Paaren die Rede sein, deren P-P-Bindung nicht Teil eines Ringgerüsts ist. Die anderen genannten Strukturen, einschließlich P_2 -Paaren in Ringgerüsten, sollen nur gestreift werden, sofern sie das hier behandelte Thema berühren.

1. Strukturelemente der Phosphorverbindungen

Entsprechend seiner Stellung in der 5. Hauptgruppe des PSE tritt der Phosphor in drei Atomwertigkeiten auf, P^I , P^{III} und P^V , je nachdem, wieviele seiner fünf Valenzelektronen zur Bindungsbildung herangezogen werden. Dementsprechend geht der Phosphor ungeladen eine, drei oder fünf Atombindungen ein [Übersicht 1a), mittlere Zeile]. Der einwertige, monokovalente Zustand ist nur unter besonderen Bedingungen verifizierbar. Der bevorzugte Zustand ist der dreiwertige. Der oft auftretende fünfwertige, pentakovalente Zustand ist möglich durch die Fähigkeit des Phosphors zur Erweiterung der Achterschale. Als Element der 2. Achterschale des PSE kann er im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen, dem Stickstoff, neben den s- und p- auch d-Orbitale für die Hybridbildung der Bindungsortbitale heranziehen.

Solange er ein freies Elektronenpaar besitzt, also im ein- oder dreiwertigen Zustand, kann der Phosphor sowohl Elektronenakzeptor als auch -donor sein, im fünfwertigen Zustand nur noch Akzep-

Übersicht 1: Strukturelemente der Phosphorverbindungen
(Erklärung s.Text)



Richtungsangaben (gestrichelt)

- I Formelelemente, die durch Anlagern oder Abspalten eines Donors ineinander übergehen (bei elektronegativem Donor unter Beibehalten der Wertigkeit, hier P^{III})
- II Formelelemente, die durch Anlagern oder Abspalten eines Akzeptors ineinander übergehen (bei elektropositivem Akzeptor unter Beibehalten der Wertigkeit, hier P^{III})
- III Formelelemente gleicher Wertigkeit, deren weiter unten stehende durch Zusammenlegen von zwei Einfachbindungen zu einer Doppelbindung entstehen, hier P^{III}
- IV Formelelemente gleicher KZ, die zueinander im Verhältnis von Grenzformeln stehen, hier KZ 4

tor. Als Donor bildet er mit neutralen oder kationischen Liganden eine koordinative Bindung unter Ausbildung einer positiven Ladung, als Akzeptor mit neutralen oder anionischen Liganden eine solche unter Übernahme einer negativen Ladung. Damit ergeben sich die in Übersicht 1a) dargestellten Verbindungstypen.

Durch Zusammenfassen zweier Einfachbindungen zu einer Doppelbindung kommen die in Übersicht 1b) und c) gezeigten Verbindungstypen hinzu. Je nach Zahl der π -Bindungen erniedrigt sich die KZ der in Übersicht 1a) gezeigten Strukturelemente gleicher Wertigkeit um 1 oder 2. Die so zustandegekommenen Formeln in Übersicht 1b) und c) sind meist durch Grenzformeln mit "aufgerichteter" Doppelbindung zu ergänzen. Sie werden damit wieder auf die Formeln in Übersicht 1a) zurückgeführt. Das gilt insbesondere für die ($d_{\pi}-p_{\pi}$) - Bindungen des Phosphors höherer Koordinationszahl.

2. Strukturen mit P-P-Gerüst

Ist mindestens einer der sechs möglichen Nachbarn des Phosphors ein weiteres P-Atom, so ergeben sich Verbindungen mit einem P-P-Gerüst. Die Kombination der in Übersicht 1a) gezeigten Strukturelemente mit sich selbst und untereinander ergibt 36 Strukturmöglichkeiten für P-P-Verbindungen: 6 ladungsfreie Verbindungen, 6 Verbindungen mit einer positiven und 9 mit einer negativen Ladung auf einem der beiden P-Atome, 6 betainartige mit entgegengesetzten Ladungen sowie 9 Verbindungen mit zwei gleichartigen Ladungen auf den beiden P-Atomen. Davon sind allerdings nur wenige Typen tatsächlich verwirklicht (vgl. Anhang, S.155).

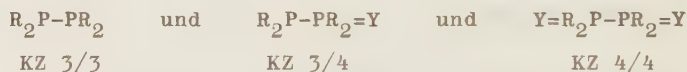
Bezieht man die in Übersicht 1b) und c) gezeigten Strukturelemente für P-Verbindungen mit π -Bindungsanteilen in die Betrachtung mit ein und kombiniert sie über eine Einfachbindung mit sich selbst oder mit den Strukturelementen für P-Verbindungen aus Übersicht 1a), so ergeben sich weitere 84 Möglichkeiten für Verbindungen mit P-P-Gerüst. Sie gehören jedoch fast alle ins Reich der Utopie (vgl. Anhang, S.163).

Von der Koordinationszahl des Phosphors (KZ 1 bis 6) her gesehen schrumpfen die 120 möglichen P-P-Strukturen auf 21 KZ-Kombinationen.

KZ	1	2	3	4	5	6
1	+	-	-	-	-	-
2		+	-	+	-	-
3			++	++	+	-
4				++	+	+
5					+	-
6						-

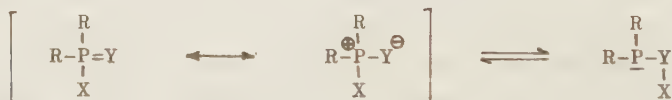
nen für P-P-Verbindungen zusammen. Nach Eintrag der bekannten in nebenstehendes Diagramm, stellt man fest, daß es keine P-P-Verbindungen mit $\angle KZ > 2$ (gestrichelte Linie) gibt. Und abgesehen von einigen ungewöhnlichen Verbindungen (im Diagramm +)* treten in P-P-Verbindungen überwiegend nur die KZ 3 und 4 (im Diagramm ++) auf, wie in den Bi-

phosphinen bzw. Diphosphanen (bis heute etwa 120 bekannt) und ihren einfach- bzw. zweifachoxidierten Derivaten (bis heute jeweils etwa 300 bekannt). Letztere beanspruchen das besondere Interesse, wie aus den folgenden Abschnitten hervorgeht.



3. Die 1.2-Verschiebung in Phosphorverbindungen (R_2PYH)

Ausfluß der Variabilität des Phosphors, σ - oder π -Bindungen einzugehen, sind die in der Chemie des Phosphors oft beobachteten kationischen 1.2-Verschiebungen eines Substituenten X längs einer Bindung P-Y.



Sie schöpfen ihren Antrieb aus der Fähigkeit des Phosphors, durch sein σ -Donorvermögen eine stabile P-X-Bindung auszubilden, sowie

* Anmerkung: Da es sich bei diesen Verbindungen um Kuriosa der Phosphorchemie handelt, die zudem über die Literatur weit verstreut sind, sind sie in einem Anhang zusammenhängend besprochen (s.S.155).

durch sein π -Akzeptorvermögen die nach Abtrennung des Substituenten X an Y hinterlassene negative Ladung über die Eingehung einer $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung zu löschen. Am bekanntesten ist diese 1.2-Verschiebung unter dem Namen ihrer Entdecker als Michaelis-Arbusov-Umlagerung für den Spezialfall der Alkoxyphosphine [356,357].

3.1 Isomerie mit X=H(Prototropie)

Einen grundlegenden Einblick in die Bedingungen dieser Isomerie vermittelt ihr Sonderfall mit X=H, die Prototropie. Das Proton



ist in jedem Fall mobil genug, um die thermodynamisch günstigste Form zu bilden und damit die Gleichgewichtslage untersuchen zu können. Das Ergebnis soll hier kurz wiedergegeben werden [358,359].

a) Die Substituenten R am Phosphor beeinflussen die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares im Phosphin. Je elektronenliefernder und damit basifizierender ein Substituent wirkt, umso eher wird die Bindung des Protons an den Phosphor begünstigt. Der Einfluß von R sollte sich an der Basizität der entsprechenden Phosphine ablesen lassen. Leider ist sie nur in wenigen Fällen bekannt; man beachte aber z.B. den beträchtlichen Unterschied zwischen Alkyl- und Arylphosphinen: pK_a für Me_3P 8.65, für Ph_3P 2.73 [360]. Eine Abstufung für den Einfluß von R in Richtung einer Bindung des Protons an den Phosphor ist etwa folgende:



b) Die Lage des Gleichgewichts ist selbstverständlich auch von der Natur des Substituenten Y abhängig. Als Anhaltspunkt kann die Elektronegativität des Ligandatoms dienen. Je mehr es befähigt ist, eine starke $d\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkung mit dem Phosphor einzugehen, umso eher wird die Ablösung des Protons von Y begünstigt. Entsprechend der Stellung der Elemente im PSE läßt sich auch hier eine Abstufung in Richtung einer Abnahme angeben.

← Abnahme		
CZ ₂	NZ	0
2.55	3.04	3.44
	PZ	S
	2.19	2.58
	Se	
	2.55	

Für die Elemente ab der 2. Achterperiode wird die Aussage jedoch dadurch eingeschränkt, daß sie in den gleichen angegebenen Richtungen zunehmend eine Mehrfachbindung unterlassen zugunsten mehrerer Einfachbindungen (sog. "Doppelbindungsregel").

c) Mit den Substituenten Z am Ligandatome kommt eine weitere Variationsmöglichkeit ins Spiel, mit der die Lage des Gleichgewichts beeinflusst werden kann. In Umkehrung des für die Substituenten am Phosphor Gesagten gilt hier: je acidifizierender der Rest Z wirkt, umso eher tritt eine Verschiebung des Protons zum Phosphor hin ein. Die vorhin gegebene Abstufung der Substituentenwirkung ist umzukehren. Ein brauchbares empirisches Maß für die Wirkung des Substituenten Z geben, mangels einer Bestimmung der pK_a -Werte, die HAMMETTschen σ_{para} -Werte, die für eine ganze Anzahl von Substituenten ermittelt sind [361] (vgl. hierzu Tab. 2).

Z	σ_{para}	acidifizierende Wirkung
PPh ₂ Me ⁺	+1.01	stark
NMe ₃ ⁺	+0.82	
SO ₂ CF ₃		
SO ₂ C ₆ H ₄ Me-p		mäßig
SO ₂ CH ₃	+0.72	
CN	+0.66	
SO ₂ NH ₂	+0.57	
CF ₃	+0.54	
COMe	+0.50	
POPh ₂	+0.50	
PSPH ₂	+0.49	
PS(OPh) ₂		schwach
Cl	+0.23	
C ₆ H ₄ NO ₂ -p	+0.23	
PPh ₂	+0.19	
C ₆ H ₄ Cl-p	+0.08	
GeMe ₃	±0.00	keine
H	±0.00	
Ph	-0.01	
SiMe ₃	-0.07	
C ₆ H ₄ OMe-p	-0.09	
Et	-0.15	
Me	-0.17	
OMe	-0.27	
NMe ₂	-0.83	

Tab. 2 σ_{para} -Werte [berechnet aus pK_a -Werten der Benzoesäuren Z-(C₆H₄-CO₂H)] und ihre Wirkung

Unter Anwendung und gegenseitiger Optimierung vorstehender Kriterien lassen sich für wasserstoffsubstituierte, offenkettige Verbindungen $(R_2PY)H$ Voraussagen treffen, welche der beiden prototropen Formen des Gleichgewichts wahrscheinlich verwirklicht ist. Auf diese Weise ist auch die Synthese etlicher, völlig neuartiger PH-Phosphinimide gelungen. Ihre Reindarstellung ist jedoch wegen leicht eintretender Sekundärreaktionen schwierig [358].

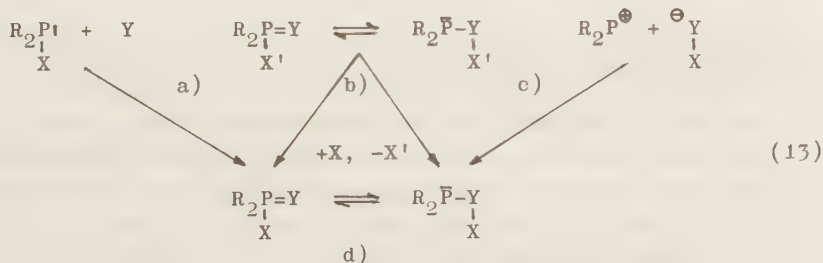
3.2 Die Isomerie mit $X \neq H$

Im allgemeinen Fall der Isomerie mit $X \neq H$ ist bei gegebenem R,Y und ev. Z die Lage des Gleichgewichtes auch von X abhängig [362].



Der X eigene elektronische Effekt stellt einen weiteren Parameter dar, der eine Voraussage über die Lage des Gleichgewichtes erschwert. Obendrein ist die Ausdeutung eines Reaktionsergebnisses hinsichtlich der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes wesentlich schwieriger, da X gegenüber dem Proton bei der Prototropie in jedem Fall weniger beweglich ist.

Durch geeignete Synthesereaktionen (13) wie elektrophile Addition a), Substitution b) oder nukleophile Addition c) kann deshalb oft das eine wie das andere Isomere gezielt dargestellt werden. Ob sich

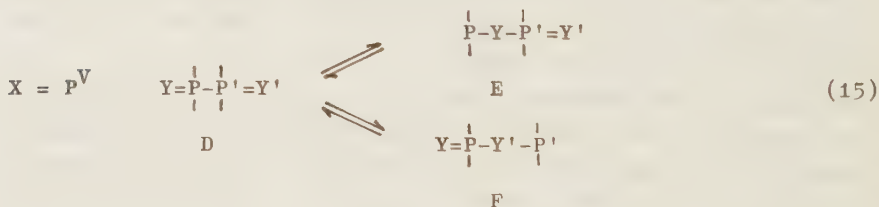
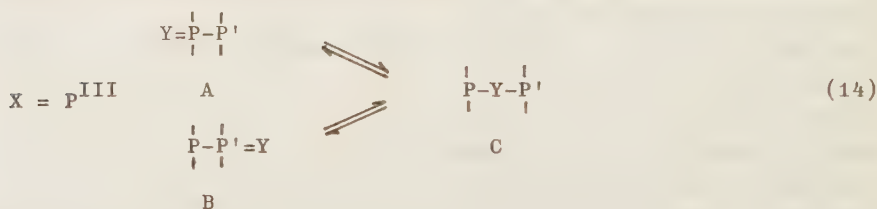


auf diese Weise das thermodynamisch weniger stabile Isomere tatsächlich gewinnen läßt, hängt von der Größe der Aktivierungsenergie für die Umlagerungsreaktion d) ab, verglichen mit der der vorangegangenen Synthesereaktion.

3.3 Die Isomerie mit $X = P^{III}$ und P^V (Problemstellung)

Durch die Wahl einer R_2P - oder R_2PY -Gruppe für X erhält die Frage dieser 1.2-Verschiebung einen neuen Reiz. Es entstehen in P und P' um Y bzw. Y' konkurrierende Zentren.

Für $X = P^{III}$ konkurrieren die beiden R_2P -Gruppen um das Heteroatom Y. Je nach Lage des Gleichgewichts (14) haben wir die einfach oxidierten Biphosphine A oder B mit der KZ-Kombination 3/4



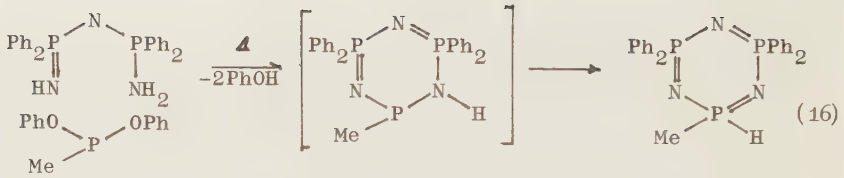
vor uns oder die über das Heteroatom Y verbrückten, 2 P^{III} enthaltenden Diphosphorverbindungen C vom Anhydridtypus.

Für $X = P^V$ konkurrieren die Heteroatome Y und Y' der R_2PY -Gruppen gegeneinander. Je nach Lage des Gleichgewichtes (15) haben wir die zweifach oxidierten Biphosphine D mit der KZ-Kombination 4/4 vor uns oder die über das Heteroatom Y bzw. Y' verbrückten, P^{III} und P^V enthaltenden Diphosphorverbindungen E bzw. F, ebenfalls vom Anhydridtypus.

Obwohl Wasserstoff und Phosphor in ihren Elementelektronegativitäten zu vergleichen sind ($\chi_{\text{H}} = 2.20$, $\chi_{\text{P}} = 2.19$) dürften die die Lage des Prototropiegleichgewichtes bestimmenden Faktoren hier nicht im gleichen Maße das Bestehen der einen oder anderen Form bestimmen. Beim harten Proton ist die Gleichgewichtslage ausschließlich von der Basizität der um das Proton konkurrierenden Zentren abhängig, und die Beweglichkeit des Protons stellt dabei sicher, daß sich das Gleichgewicht auch stets thermodynamisch einstellt. Mit $\text{X} = \text{R}_2^1\text{P}$ und $\text{R}_2^1\text{PY}'$ spielt die unterschiedliche Nukleophilie der konkurrierenden Zentren eine entscheidende Rolle und das Ergebnis wird oft der kinetischen Kontrolle unterliegen. Erst in zweiter Linie kommt dann die Thermodynamik zur Geltung. Bei den Faktoren, die die hier zu diskutierende Alternative zwischen Biphosphinen und den dazu isomeren, über ein Heteroatom Y verbrückten Diphosphorverbindungen beeinflussen, muß besonders auf die unterschiedliche Polarisierbarkeit der um den Phosphor konkurrierenden Zentren geachtet werden. Nach dem Hart-Weich-Konzept reagieren bevorzugt Zentren annähernd gleicher Weichheit miteinander [363,364].

Das eine Hauptanliegen der vorliegenden Untersuchung ist es, das umfangreiche, aber unzusammenhängende Literaturmaterial zu ordnen und unter Anwendung der vorgeführten Gesichtspunkte wie Einfluß der Natur von Y und der Substituenten am Phosphor, Polarisierbarkeit der reagierenden Zentren und Mobilität der Phosphorgruppen die zahlreichen Darstellungen zu durchleuchten, um Einsicht zu gewinnen, welche Faktoren das Ergebnis der Reaktionen und ein mögliches Gleichgewicht bestimmen.

Das andere Anliegen ist, anhand eigener präparativer Arbeiten die zuvor gewonnenen Aussagen zu überprüfen und zu bestätigen, vor allem ausgehend vom PH-Cyclotriphosphazen, das bei der thermischen Kondensation (16) von Methyl-diphenyl-phosphonit mit einem Aminodiphosphazen erhalten wurde [365]. Wie verhält es sich bei der Reaktion mit anderen Phosphorverbindungen? Zeigt es aufgrund seines cyclischen π -Elektronensystemsein andersgeartetes Verhalten als vergleichbare, offenkettige PH-Phosphinimide? Ein besonderes



Augenmerk soll dabei auf die Kernresonanzspektroskopie der Verbindungen gerichtet werden.

B Literatur

1. Sammlung und Gegenüberstellung der Isomeren entspr. A.3.3.

Um die verwirrende Vielfalt der bis heute bekannten über 600 Verbindungen zur Diskussion der Isomerieverhältnisse in den Griff zu bekommen, wird eine Einteilung in folgender Weise getroffen:

1. Zahl der Substituenten Y (siehe Formeln in A 3.3)

- a) Tab.3: Biphosphine, einfachoxidiert, KZ-Kombination 3/4 und Diphosphorverbindungen 3/3 mit Heteroatombrücke Y als Isomere dazu.
- b) Tab.4: Biphosphine, zweifachoxidiert, KZ-Kombination 4/4 und Diphosphorverbindungen 3/4 mit Heteroatombrücke Y als Isomere dazu.

2. Natur der Substituenten Y als Gruppen

- a) In Tab.3 den Hauptgruppen des PSE folgend von rechts nach links; also: O, S, Se; NZ, PZ, CZ₂
- b) In Tab.4 nach den Spalten

	OO	OS	OSe	ONZ
des Diagramms von links		SS	SSe	SNZ
nach rechts.			SeSe	SeNZ
				NZNZ

3. Natur der Substituenten R als Untergruppen

- a) Vorangestellt sind Wasserstoff und C-Reste; die C-Reste sind nach steigendem C-Gehalt geordnet, lineare vor verzweigten und cyclischen, Alkylreste vor Arylresten; zuletzt zweizählige Reste, die zu Ringen führen.
- b) Die C-Reste werden sukzessive gegen andere Reste R ersetzt; deren Ligandatome sind geordnet nach den Hauptgruppen des PSE von rechts nach links und innerhalb der Hauptgruppen von oben nach unten. Für ev. Reste am Ligandatom gilt das Gleiche wie unter 3.a).

4. Verbindungen gleichen Substitutionsgrades einer Untergruppe, die an beiden P-Atomen jeweils zwei gleiche Reste R tragen, stehen vor solchen mit verschiedenen Resten R an einem P-Atom. Bei gleichen Resten R an einem P-Atom ist der entsprechende Rest nur einmal angegeben.

5. Natur der weiteren Reste Z am Substituenten Y

Bei gleichen Resten R an den beiden P-Atomen sind ev. Reste Z am Substituenten Y (NZ,PZ; CZ₂) angeordnet in Richtung eines zunehmenden σ_{para} -Wertes entsprechend den Werten in Tab.2.

6. Isomere stehen in den Tab.3 und 4 nach Möglichkeit nebeneinander; sind keine Isomere vorhanden, stehen zu Vergleichszwecken nach Möglichkeit Verbindungen ähnlicher Substitution nebeneinander.

Die Literatur ist bis 1976, größtenteils auch 1977, erfaßt durch Auswertung von Übersichtsartikeln [366-371]; Monographien [372-375] und Referateorganen [376-377]. Das Literaturverzeichnis zu den Tab.3 und 4 ist nach Jahrgängen geordnet, innerhalb der Jahrgänge nach dem Anfangsbuchstaben des erstgenannten Autors einer Literaturstelle. In den Tabellen und dem Literaturverzeichnis sind auch die Berichte enthalten, die sich mit der Strukturaufklärung der einzelnen Verbindungen beschäftigen.

1.1 Tabelle 3: Biphosphine, einfachoxidiert, und ihre isomeren Diphosphorverbindungen mit Y-Brücke

Tab. 3: Biphosphine, einfach oxidiert, und ihre isomeren Diphosphorverbindungen mit Y-Brücke

$\begin{array}{c} R^1 \quad R^3 \\ \quad \\ R^2 - P - Y \\ \quad \\ R^4 \end{array}$						$\begin{array}{c} R^1 \quad R^3 \\ \quad \\ R^2 - P - Y \\ \quad \\ R^4 \end{array}$						Lit.
Typ:	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Typ:	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
	Me		Me		0		CF ₃		CF ₃		0	34, 44, 169, 206
	Pr ⁱ		Pr ⁱ		0							
	Pr ⁱ		Bu		0							
	Pr ⁱ		Ph		0							
	Bu		Pr ⁱ		0							
	Bu		Bu		0							
	Bu		Bu ^t		0							
	Bu ^t		Bu ^t		0		Bu ^t		Bu ^t		0	244
	Bu ^t		Ph		0							
	Pe		Pe		0							
	Hx ^c		Hx ^c		0							
	Hx ^c		Ph		0							
	Ph		Pr ⁱ		0							
	Ph		Bu ^t		0							
	Ph		Hx ^c		0							
	Ph		Ph		0							
	Mesit		Mesit		0							
	Pr ⁱ	Bu ^t	Pr ⁱ	Bu ^t	0		Pr ⁱ	Bu ^t	Pr ⁱ	Bu ^t	0	250
	Bu ^t		Me	OMe	0		Et		Et	OEt	0	a) 22

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	V	Lit.
Me	OMe	Me	Cl	O	217
Me	OMe	Me	OMe	O	202, 218
Ph	OMe	Me	OMe	O	218
Ph	Cl	Ph	Cl	O	114
$\left\{ \begin{array}{l} R=Me, R'=Me \\ Me \\ Ph \end{array} \right\}$					
MeO-P-O-P-OR R' R Me	O O				202
	R' R Me		Me	Ph	218
			Ph	Ph	218
RO-P-O-P-OR PhPhPh	O O		R=Me, Et		114
Bu	OBu	OBu		O	209
Ph	OMe	OMe		O	114
Ph	OEt	OEt		O	114
R	OEt	OEt		O	209
R	OEt	NHt ₂		O	209
OEt	R	OEt		O	209
NEt ₂	R	OEt		O	209
(RO) ₂ P-O-P(OR) ₂	O O		$\left\{ \begin{array}{l} R'=Me, R=Me, Et \\ Ph \quad Me, Et \end{array} \right\}$		235
					114, 235
OH		OH		O	b) B

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
Me		Me		S	46,66,300	CF ₃		CF ₃		S	60,75,125a, 128,195,206
Et		Et		S	46						
Pr ⁱ		Pr ⁱ		S	250	Pr ⁱ		Pr ⁱ		S	250,253
Bu		Bu		S	250						
Ph		Ph		S	145	Bu ^t		Bu ^t		S	250
Me	Et	Me	Et	S	46,47	Ph		Ph		S	57
Me	Ph	Me	Ph	S	46,167a	Me	CF ₃	Me	CF ₃	S	152,169
						CD ₃	CF ₃	CD ₃	CF ₃	S	152,169
						CF ₃		F		S	189
Pr ⁱ		OE ^t		S	253						
OE ^t		Pr ⁱ		S	253						
I		I		S	51	F		F		S	162,(185),240
OE ^t		OE ^t		S	251,253	OE ^t		OE ^t		S	a) 35
I		I		Se	188	CF ₃		CF ₃		Se	191,206
						F		F		Se	260

Me	Me	NSiMe ₃	203	Me	Me	NH	9, 23
Me	Me	NCOMe	229	Me	Me	NMe	122a
Me	Me	NCOPh	229	Me	Me	NPMMe ₂	9, 23
Me	Me	NPSMe ₂	229	CF ₃	CF ₃	NH	76
Me	Me	NPSPh ₂	229	CF ₃	CF ₃	NMe	76
Me	Me	NPOPh ₂	229	CF ₃	CF ₃	NP(CF ₃) ₂	76
Me	Me	NPS(OPh) ₂	176	Me	Bu ^t	NH	163
Me	Me	NPO(OPh) ₂	229	Me	CF ₃	NH	96
Me	Me	NSO ₂ IOIP	176	Me	CF ₃	NMe	96
Me	Me	NSO ₂ CF ₃	176				
Me	Me	NPMMe ₃ ⁺ Cl ⁻	178, 216				
Me	Me	NPMMe ₂ Ph ⁺ Cl ⁻	216				
Me	Me	NPPH ₃ ⁺ Cl ⁻	216				
Me	Me	NSOMe ₂ ⁺ Cl ⁻	178				
Me	Me	NSNSiMe ₃ Me ₂ ⁺ Cl ⁻	201				
Me	Me	NSNSiMe ₃ Et ₂ ⁺ Cl ⁻	201				
Me	Bu ^t	NSiMe ₃	147				
Me	Ph	NPSMe ₂	229				
Ph	Me	NPSMe ₂	229				
Et	Et	NSiMe ₃	203				
Et	Et	NPMMe ₃ ⁺ Cl ⁻	216				
Et	Et	NPPH ₃ ⁺ Cl ⁻	216				
Et	Et	NSNSiMe ₃ Me ₂ ⁺ Cl ⁻	216a				
Et	Et	NSNSiMe ₃ Et ₂ ⁺ Cl ⁻	216a				
Pr	Pr	NSiMe ₃	203				

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
P ⁱ ₁	P ⁱ ₁	P ⁱ ₁		NPh	253
P ⁱ ₁	P ⁱ ₁	P ⁱ ₁		NC ₆ H ₄ (OMe) ^m	253
P ⁱ ₁	P ⁱ ₁	P ⁱ ₁		NC ₆ H ₄ Br ^m	253
P ⁱ ₁	P ⁱ ₁	P ⁱ ₁		NC ₆ H ₄ Cl ^m	253
P ⁱ ₁	P ⁱ ₁	P ⁱ ₁		NC ₆ H ₄ (CF ₃) ^m	253
Bu	Bu	Bu		NSiMe ₃	203
Ph	Ph	Ph		NPh ₂	119
Ph	Ph	Ph		NPSMe ₂	229
Ph	Ph	Ph		NPSPh ₂	160, 229
Ph	Ph	Ph		NPS(OPh) ₂	176
Ph	Ph	Ph		NSO ₂ Tol ^p	176
Ph	Ph	Ph		NSO ₂ CF ₃	176
Ph	Ph	Ph		NMe ₃ ⁺ Cl ⁻	216
Ph	Ph	Ph		NPEt ₃ ⁺ Cl ⁻	216
Ph	Ph	Ph		NMe ₂ Ph ⁺ Cl ⁻	216
Ph	Ph	Ph		NMePh ₂ ⁺ Cl ⁻	160
Ph	Ph	Ph		NPh ₃ ⁺ Cl ⁻	143, 159, 216
Ph	Ph	Ph		NPh ₂ H ⁺ Cl ⁻	119, 145a, 160, 216a
Ph	Ph	Ph		NPh ₂ PPh ₂ ⁺ Cl ⁻	119
Me	Me	Me	Ph	NSO ₂ CF ₃	229
R=Me, R'=Me Me Ph Ph Ph Ph Ph					
auch die 3 Hydrochloride R=Me, R'=P^N₃MePh₄ DihydropchIofid					
Ph	Ph	Ph	Ph	NMe	261
Ph	Ph	Ph	Cl	NMe	240a, 261
Ph	Ph	Ph	Cl	NEt	240a
Ph	Ph	Ph	Cl	NPr	240a
Ph	Ph	Ph	Cl	NPr ⁱ	240a
Ph	Ph	Ph	Cl	NBu ^t	240a

			$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}-\text{P}(\text{N}-\text{R})-\text{P}(\text{Ph})_2$	R = Me, Et	157b
Pr^i	DEt	NPh	Me	MeN NMe NMe	133
			Ph	Cl	157, 261
Pr^i	DEt	NPh	Me	Cl Me Cl NMe	171, 215a, 248a, 261, 299
			Me	NHMe Me NHMe NMe	248a
			Me	NHPr Me NHPr NMe	248a
			CF ₃	Cl CF ₃ Cl NMe	98a
			Et	Cl Et Cl NMe	299
			Bu ^t	Cl Bu ^t Cl NMe	247a
			Ph	Cl Cl Ph NMe	196a, 215a, 261
			Ph	Br Cl Ph NMe	261
			Ph	NH ₂ Ph NH ₂ NMe	148
			Tol ^p	Cl Cl Tol ^p Cl NMe	196a
			$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}-\text{P}(\text{N}-\text{H})-\text{P}(\text{Ph})_2$		148
			F	F	221
			F	F	132, 145, 162, 185
			F	F	132, 146
			F	F	146, 196a
			F	F	146, 196a
			F	F	221
			F	F	132, 145, 162, 185
			F	F	132, 146
			F	F	146, 196a
			F	F	146, 196a
			F	F	221

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
Cl		Cl		NMe	132, 261
Cl		Cl		NEt	132, 196a, 261
Cl		Cl		NBu	259
Cl		Cl		NPh	14, 189a, 196a
Cl		Cl		NTol ^p	196a
Cl		Cl		NC ₆ H ₄ Cl ^m	196a
Cl		Cl		NC ₆ H ₄ Cl ^p	14
Cl		Cl		NC ₆ H ₄ OMe ^p	14, 189a
Cl		Cl		NC ₆ H ₄ NO ₂ ^m	189a
Cl		Cl		NC ₆ H ₄ NO ₂ ^p	189a
Cl		Br		NMe	261
Br		Br		NMe	261
I		I		NMe	222
I		I		NEt	222
I		I		NPr	222
OMe		OMe		NMe	261
OMe		OMe		NMe	171, 205
OMe		OMe		NMe	171, 205
OPh		OPh		NMe	222
OPh		OPh		NEt	222
OPh		OPh		NPr	222
SMe		SMe		NMe	261
NMe ₂		NMe ₂		NMe	171, 205, 261
				NMe	247
				NMe	247

1
22
1

MeN	NMe	MeN	NMe	151
	Cl	Cl	Br	261
Cl	Cl	Br	Br	261
Cl	Br	Br	Br	261
Cl	Cl	NMe ₂	NMe ₂	261
Cl	NMe ₂	Cl	NMe ₂	261
F	OR	F	OR	205a
H	H	H	PH	127
H	H	H	PCF ₃	190
Me	Me	Me	PCF ₃	140, 139
CF ₃	CF ₃	CF ₃	PMe	58
CF ₃	CF ₃	CF ₃	PCF ₃	59
Ph	Ph	Ph	PMe	101a
Ph	Ph	Ph	PPh	56, 164
Ph	Ph	Ph	PPH ₂	134, 164
H	CF ₃	H	CF ₃	25, 96
H	Ph	H	Ph	56
F	F	F	PPF ₂	135
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	PNMe ₂	38

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
Et	Et	Et		C(CO ₂ Me) ₂	225
Et	Et	Et		C(CO ₂ Et) ₂	225
Et	Et	Et		CHSO ₂ CF ₃	224
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Lit.
Me	Me	Me		CH ₂	249a, 256
Me	Bu ^t	Bu ^t		CH ₂	256
Me	Ph	Ph		CH ₂	164a, 256
Pr ⁱ	Pr ⁱ	Pr ⁱ		CH ₂	257
Pr ⁱ	Pr ⁱ	Pr ⁱ		CHCO ₂ Et	246
CH ₂ NEt ₂	CH ₂ NEt ₂	CH ₂ NEt ₂		CH ₂	101
CH ₂ NEt ₂	Ph	Ph		CH ₂	84a
CH ₂ NEt ₂	Ph	Ph		CH ₂	84a
Ph	Ph	Ph		CH ₂	84a, 119a
Ph	Ph	Ph		OMe ₂	44a
Ph	Ph	Ph		CHPPH ₂	156
Pr ⁱ	Cl	Pr ⁱ	Cl	CH ₂	257
OEt		Pr ⁱ		CHCO ₂ Et	246
F	F	F		CH ₂	249a
Cl	Cl	Cl		CH ₂	164a, 249a, 257
Br	Br	Br		CH ₂	257
OMe	OMe	OMe		CH ₂	249a, 257
OEt	OEt	OEt		CH ₂	257
OEt	OEt	OEt		CHCO ₂ Me	246
OEt	OEt	OEt		CHCO ₂ Et	246
OPr ⁱ	OPr ⁱ	OPr ⁱ		CH ₂	257
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂		CH ₂	257
NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂		CH ₂	249a
NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂		CHCO ₂ Me	246

a) Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Verb. die isomere Form haben, s. Lit. 235, 251, 255

b) Diese Verbindungen haben isomere, prototrope Struktur und sind meist als Salze isoliert.

a) Neue Untersuchungen haben ergeben, daß diese Verbind. die isomere Form haben, s. Lit. 235,251,255

b) Diese Verbindungen haben isomere, prototrope Strukturen und sind meist als Salze isoliert.

1.2. Tabelle 4: Biphosphine, zweifachoxidiert, und ihre isomeren Diphosphorverbindungen mit Y-Brücke

Hx OH Hx 0 0 a) 173
Ph OH Ph 0 0 a) 113, 173

202

R=Me, R'=Me



218

Me Ph

218

Ph Ph

a) 8, 127a

H OH OH 0 0

Me NEt₂ Ph NEt₂ 0 0 89

OBu NEt₂ Ph NEt₂ 0 0 98

Me OMe OEt 0 0 122

Me OEt OEt NEt₂ 0 0 175

Me OPt OPt 0 0 112

Me NEt₂ OPt 0 0 89

Me NEt₂ OBu 0 0 63, 89

Me OPt NEt₂ 0 0 175, 241

Me OPtⁱ NEt₂ 0 0 175

Me NEt₂ NEt₂ 0 0 89

Et OEt OEt 0 0 102

Ph OPt OPt 0 0 112

Ph NEt₂ OPt 0 0 63, 89

Ph OBu OBu 0 0 112

OH OH 0 0 b) 26, 32a, 69

OEt OH 0 0 b) 42, 73

OEt OH 0 0 b) 73

OPt OH 0 0 b) 42

OPtⁱ OH 0 0 b) 42

b) s.s. 38

a) 32a, 69, 118

OH OH 0 0

OH OEt OH 0 0 a) 103

OH OPt OH 0 0 a) 103

OH OBu OH 0 0 a) 103

OH OH NH₂ 0 0 a) 193

a) s.s. 38

[illegible]

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y ¹ Y ²	Lit.
				0 0	121
	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{P}(\text{OR})_2 \right]_2$ R=P ⁺ , Bu				89
Me	Me	Me		S 0	249, 300
Ph	Ph	Ph		S 0	84
Bu ^t	OMe	Bu ^t		S 0	220
Hx ^c	OMe	Hx ^c		S 0	220
Me	SAIk	OAlk		S 0	150a
Et	SAIk	OAlk		S 0	150a
Et		OEt		S 0 c) 22	
OBu		Ph	OPr	S 0	98
OBu		Ph	NEt ₂	S 0	98
Me	OEt	NEt ₂	OEt	S 0	175, 241
Me	OBu	NEt ₂	OPr	S 0	175
Me	OBu	NEt ₂	OBu	S 0	175

153, 175, 241

S 0

175

S 0

175

S 0

175, 241

S 0

77

S 0

85

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

167

S 0

98

S 0

17

S 0



12, 98

85, 115, 186, 250

S 0

85

S 0

85

S 0

85

S 0

85

S 0

121

S 0



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y ¹ Y ²	Lit.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y ¹ Y ²	Lit.
Me		Me		S S	3,21,48,66,78a, 97,158,238,255	CF ₃		CF ₃		S S	136,174
Me		Ph		S S	170						
Et		Et		S S	30,30a,36,48, 97,158,238						
Et		Hx ^C		S S	80,82						
Et		Ph		S S	80,82						
Pr ⁱ		Pr		S S	31,48,97,238						
Pr ⁱ		Pr ⁱ		S S	3,129,238						
Bu		Bu		S S	30,30a,31,48,97						
Bu ⁱ		Bu ⁱ		S S	29						
Bu ^t		Bu ^t		S S	3,154						
Pe		Pe		S S	45						
Hx ^C		Hx ^C		S S	21,48,97,230						
Hx ^C		Ph		S S	80,82,141						
Bz		Bz		S S	21,48						
All		All		S S	37,48,97						
Ph		Ph		S S	19,26,48,97, 165,208						
TolP		TolP		S S	48						
Me	Et	Me	Et	S S	32,41,238						
Me	Pr	Me	Pr	S S	32,41						
Me	Bu	Me	Bu	S S	32,41						
Me	Bu ^t	Me	Bu ^t	S S	130,196,221a,238						
Me	Bz	Me	Bz	S S	32,41						
Me	Styr	Me	Styr	S S	95						
Me	Ph	Me	Ph	S S	32,41,158,238						
Et	Bu	Et	Bu	S S	83						

Et	Styr	Et	Styr	S	S	177
Et	Ph	Et	Ph	S	S	49
Bu	Styr	Bu	Styr	S	S	177, 215
Bu	Ph	Bu	Ph	S	S	99
Bz	Ph	Bz	Ph	S	S	62
Ph	Ph			S	S	99
				S	S	71, 142, 158, 238
				S	S	71

Hx ^D	NEt ₂	Hx ^D	NEt ₂	S	S	55
Hx ^D		Hx ^D		S	S	90
Ph	SH	Ph	SH	S	S	40
Ph	SK	Ph	SK	S	S	113
Ph	NEt ₂	Ph	NEt ₂	S	S	55
Ph		Ph		S	S	91
Ph	I	Ph	I	S	S	182
	I		I	S	S	182

Ph	NMe ₂	Me	Me	S	S	94
CF ₃		F		S	S	207
F		CF ₃		S	S	207
An	NMe ₂	Me	NMe ₂	S	S	94
Me ₂ N-P-S-P-S-P-NMe ₂	S	An	An	S	S	94
Et	Cl	Et	Cl	S	S	109
Ph	Cl	Ph	Cl	S	S	109
An	NEt ₂	NEt ₂	OMe	S	S	94
An	NEt ₂	NEt ₂	SEt	S	S	94
An	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	S	S	94

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	V ¹ V ²	Lit.
I	I	I		S S	51
OEt	OEt	OEt		S S	50, 115, 199
OEt	OPr ⁱ	OPr ⁱ		S S	50
OEt	OPr ⁱ	OPr ⁱ		S S	50
OEt	OBu	OBu		S S	50
OEt	OBu ⁱ	OBu ⁱ		S S	50
OEt	OPe	OPe		S S	50
OEt	OPe ⁱ	OPe ⁱ		S S	50
OPr	OPr	OPr		S S	50
OPr ⁱ	OPr ⁱ	OPr ⁱ		S S	50
OBu	OBu	OBu		S S	50, 199
OBu ⁱ	OBu ⁱ	OBu ⁱ		S S	50, 199
OPh	OPh	OPh		S S	2
SNa	SNa	SNa		S S	126, 197, 198
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂		S S	38
				S S	226
				S S	121
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
				S S	204
					

Ph	Ph		0	NH	117
Ph	Ph	Cl	0	NMe	240a
Cl	Cl		0	NMe	157
F	F		0	NMe	168
Cl	Cl		0	NMe	157a, 134, 212
OMe	OMe		0	NMe	227
OEt	OEt		0	NMe	227
OEt	OEt		0	NEt	74
NMe ₂	NMe ₂		0	NMe	134, 212
OMe	OMe		0	NMe	227, 172a
OMe	OBu ⁱ		0	NMe	227
OMe	SEt		0	NMe	227
OMe	SBu		0	NMe	227
OEt	OMe		0	NMe	227
OEt	OEt		0	NMe	10
OEt	OEt		0	NEt	10, 74
OEt	OEt		0	NBu	10
OEt	OEt		0	NPh	10
OEt	OBu ⁱ		0	NMe	227
OEt	SEt		0	NMe	227
OEt	SBu		0	NMe	227
OPr ⁱ	OBu ⁱ		0	NMe	227
OPr ⁱ	OPr ⁱ		0	NEt	74
OBu	OEt		0	NMe	227
NMe ₂	OEt		0	NMe	10
NMe ₂	OEt		0	NEt	10
Cl	Cl	OMe	0	NMe	184, 212
Cl	Cl	NMe ₂	0	NMe	194, 212

[illegible]

2. Literaturüberschau und -auswertung der Tabellen 3 und 4

Vor gar nicht langer Zeit bereitete es noch beträchtliche Schwierigkeiten, die Isomeren in den Tabellen 3 und 4 strukturell zu unterscheiden; meist diente dazu ihr unterschiedliches chemisches Verhalten. Als Beispiel diene die anhaltende Diskussion um die Struktur der Verbindung $\text{Me}_4\text{P}_2\text{S}_2$, für die schließlich P-P-Verknüpfung festgestellt wurde [66,78a,158], im Gegensatz zur homologen Arsenverbindung mit einer Schwefelbrücke [391]. Etliche der in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Verbindungen früherer Jahre sollten vielleicht mit den heutigen physikalischen Untersuchungsmethoden auf die Stichthaltigkeit der angegebenen Struktur abgeklopft, die Beständigkeit der Produkte überprüft und die Synthesen auf das Vorhandensein von Nebenprodukten untersucht werden.

Betrachtet man die Tab.3, stellt man trotz der Fülle des angeordneten Materials für eine Systematik leider erhebliche Lücken fest. Nur wenige Verbindungen der gleichen Summenformel oder zumindest ähnlicher Substitutionsverhältnisse kommen in beiden isomeren Formen vor. Immerhin lassen sich Blöcke ähnlich substituierter Verbindungen gleicher Struktur erkennen. Bei den zahlreichen Verbindungen mit $\text{Y} = \text{O}$ haben diejenigen, bei denen wenigstens einer der Reste R an den P-Atomen ein C-Rest ist, vornehmlich die Struktur von Biphosphinmonoxiden. Sind alle Ligandatome der Reste R elektronegativer als Kohlenstoff, besitzen die Verbindungen meistens die isomere Struktur der Diphosphinooxane mit einer O-Brücke. Die Verbindungen mit $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ sind zu spärlich vertreten, um eine Blockbildung erkennen zu lassen. Bei den wieder zahlreichen Verbindungen mit $\text{Y} = \text{NZ}$ fällt sogleich ins Auge, daß elektronenziehende Reste Z am Stickstoff meist zur Biphosphinmonimidstruktur führen. Mit anderen Resten Z findet sich nur die isomere Struktur der Diphosphinoamine mit einer NZ-Brücke, unabhängig von den Resten an den P-Atomen. Die seltenen Verbindungen mit $\text{Y} = \text{PZ}$ weisen ausschließlich Triphosphanstruktur mit einer PZ-Brücke auf. Für $\text{Y} = \text{CZ}_2$ sind bis heute nur drei Vertreter mit Biphosphinmonomethylenstruktur bekannt (bezüglich einiger cyclischer Vertreter, s.S. 55. Ihr C-Atom trägt zwei Acylreste.

Mit nur einer Acylgruppe dagegen wird schon die Diphosphinometanstruktur mit CZ_2 -Brücke gefunden.

In Tab.4 ist das zusammengetragene Material noch umfangreicher. Obwohl sich durch das Vorhandensein von zwei Y-Atomen, die zudem verschieden sein können, die Verhältnisse komplizieren, entsprechen sie im großen und ganzen denen in Tab.3. Für $Y^1 = Y^2 = O$ findet sich jedoch auch schon O-Verbrückung, sobald an die P-Atome für die Reste R elektronegativer Ligandatome als Kohlenstoff treten. Für $Y^1 = S, Y^2 = O$ sind die Verhältnisse ähnlicher denen für $Y^1 = Y^2 = O$ als denen für $Y^1 = Y^2 = S$. Außerdem wird nur O-Verbrückung, nie S-Verbrückung beobachtet. Für $Y^1 = Y^2 = S$ trifft man nur bei vier C-Resten einheitlich auf Biphosphindisulfide. Für $Y^1 = O, S, Se$ und $Y^2 = NZ$ dominiert der Einfluß von NZ. Nur elektronenziehende Reste Z führen zur Biphosphinsulfidimidstruktur, alle anderen zu einer NZ-Brücke. Für $Y^1 = Y^2 = NZ$ sind nur einige wenige Verbindungen bekannt, alle in Biphosphindiimidstruktur.

Lassen sich diese erkennbaren Tendenzen einheitlich erklären? Inwieweit drücken sie die thermodynamischen Verhältnisse aus, inwieweit sind sie kinetisch oder gar nur durch die Anlage der Synthese bedingt? Zur Beantwortung dieser Fragen beschäftigen sich die folgenden Kapitel mit den Synthesen aus zwei P-Verbindungen, sowie mit Oxidation und Umlagerung von Verbindungen vorgegebenen Gerüsts.

2.1. Synthesereaktionen $P^{III} + P^{III}$

Bei der Synthese der in Tab.3 aufgeführten Verbindungen aus zwei P^{III} -Verbindungen muß die eine der beiden bereits das Y-Atom enthalten. Diese Substrate werden in der Regel nach (17) aus einem Halogenphosphin und der "Y-Komponente" erhalten und in zweiter Stufe meist mit einem zweiten Halogenphosphin umgesetzt, im vereinfachten Fall $R = R'$ oft als 2:1-Umsetzung. Statt eines Halogenphosphins können auch andere nukleophil substituierbare P^{III} -Verbindungen eingesetzt werden.

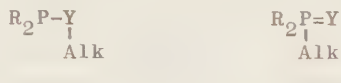
Reaktion (17) kann nach A zum einfachoxidierten Biphosphin $R'_2P-PR_2=Y$ oder nach B zur Y-verbrückten Diphosphorverbindung $R_2P-Y-PR'_2$ führen. Kompliziert wird diese Alternative noch durch

Übersicht 2: Synthesereaktionen $P^{III} + P^{III}$
(Zahlen geben Literaturstellen an)

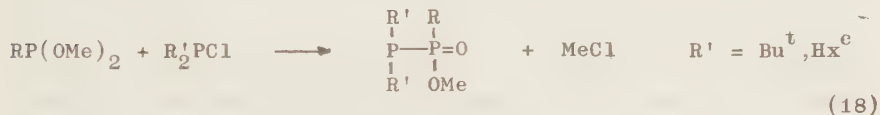
- a) $R_2P-PR_2=Y \xleftarrow{-AlkCl} R_2P-YAlk + ClPR_2' \xrightarrow{-AlkCl} R_2P-Y-PR_2'$
 $114, 202, 217, 218, 219, 220, 234, 235, 236, 239, 255$ $Y = O$
- b) $R_2P-YSiMe_3 + ClPR_2' \xleftarrow{-Me_3SiCl} R_2P-YSiMe_3 + ClPR_2' \xrightarrow{-Me_3SiCl} R_2P-Y-PR_2'$
 $116, 156a, (219), 242, 255$ $Y = O$ 180
 S, Se 57, (195), 240, 260
 NZ 119, 151, 157, 157a, 180, 205
 $205a, 214a, 240a, 247, 248a, 261$
 PZ 134, 164, 190
- c) $(R_2PY)H + ClPR_2' \xleftarrow{-HCl} (R_2PY)H + ClPR_2' \xrightarrow{-HCl} R_2P-Y-PR_2'$
 $Y = O$ 121, 228
 NZ 14
- d) $(R_2PY)H + ClPR_2' \xleftarrow{+B| \atop -BH|Cl} (R_2PY)H + ClPR_2' \xrightarrow{+B| \atop -BH|Cl} R_2P-Y-PR_2'$
 $20, 84, (106), 116, 156a, 200, 209, 231, 236, 242, 250, 253, 255$ $Y = O$ 1, 4, 6, 13, 24, 81, 98, 121, 200, 209, 231, 243, 252, 255
 $250, 251, 253, 300$ S 60, 75, 152, 169, 250
 $119, 229, 254, 300$ NZ 52, 53, 60, 64, 75, 76, 78, 98a, 132, 133, 157b, 179, 189a, 196a, 221, 240a, 247a, 261
 $224, 225$ PZ 58, 59
 CZ_2
- e) $R_2P-Y^{\ominus}M^{\oplus} + ClPR_2' \xleftarrow{-MCl} R_2P-Y^{\ominus}M^{\oplus} + ClPR_2' \xrightarrow{-MCl} R_2P-Y-PR_2'$
 $20, 22, 121, 236, 242, 243, 244$ $Y = O$ 1, 4, 6, 13, 121, 244
 $250, 252, 255$ S 250, 251
 $250, 251$ NZ 76, 133, 240a
 $176, 254$ CZ_2 119a, 156, 246, 256
 224
- f) $(R_2PY)H + Alk_2NPR_2' \xleftarrow{-HNAIk_2} (R_2PY)H + Alk_2NPR_2' \xrightarrow{-HNAIk_2} R_2P-Y-PR_2'$
 242 $Y = O$ 146
 300 NZ 9, 23, 78, 96, 120, 133, 146, 148, 163, 221
 CZ_2 84a, 101
- g) $R_2P-OAc + R''O-PR_2' \xleftarrow{-AcOR''} R_2P-OAc + R''O-PR_2' \xrightarrow{-AcOR''} R_2P-Y-PR_2'$
 $111, 183$ 140
- $R_2P-OAc + Alk_2N-PR_2' \xleftarrow{-AcNAIk_2} R_2P-OAc + Alk_2N-PR_2' \xrightarrow{-AcNAIk_2} R_2P-Y-PR_2'$

2.1.1. Reaktionen ohne Basenhilfe

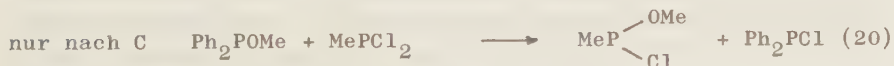
Für ein Substrat $(R_2PY)Alk$ sind meist beide Isomere bekannt.



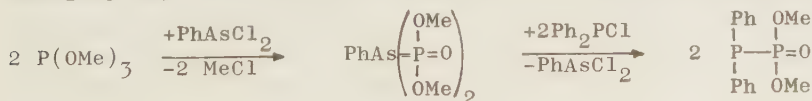
Für $Y = O$ ist fast ausnahmslos die Phosphinoxidform die thermodynamisch stabile, wie die klassische Michaelis-Arbusov-Umlagerung der P^{III} -O-Alkylester zeigt. Zur Reaktion mit einem Halogenphosphin befähigt sind allein die letzteren [a] in Übersicht 2]. Die elegante Abspaltung von Alkylhalogenid ergibt nach A in (17) in guten Ausbeuten die Biphosphinmonoxide*. Je basischer das Alkoxyphosphin ist, desto schneller die Reaktion. (18) ist z.B. für $R = Me$ 4-5 mal schneller als für $R = OMe$ [220].



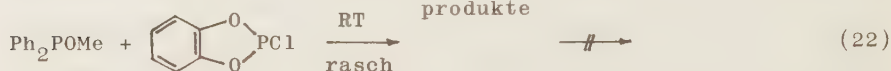
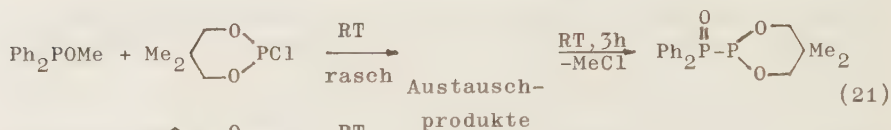
Die isomeren O-verbrückten Diphosphorverbindungen nach B in (17) werden in keinem Fall gefunden. In speziellen Fällen reagieren die Komponenten aber nur unter Ligandenaustausch nach C in (17). Welche der beiden Reaktionsweisen, A oder C, erfolgreich ist, hängt ab von der relativen Basizität der eingesetzten Phosphine. Zur Unterdrückung des Austausches C muß das Alkoxyphosphin basischer sein als das Halogenphosphin [218].



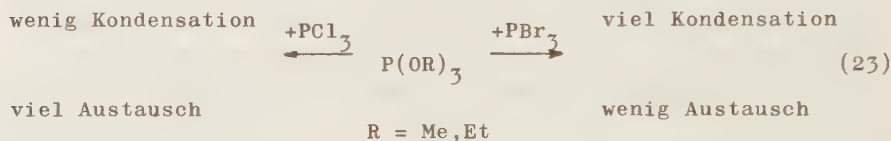
* Anmerkung: Es sei darauf hingewiesen, daß Methoxyphosphine auch mit Halogenarsinen die entsprechenden Kondensationen eingehen; Halogenphosphin verdrängt jedoch die As-Gruppierung [234]:



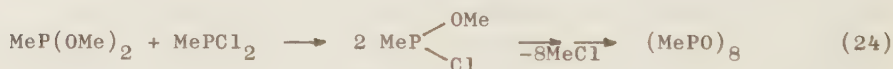
Auch der Einbau in einen Fünfring mindert die Phosphitnukleophilie, wie das in folgendem Vergleich zum Ausdruck kommt [220]:



Die Verwendung von Brom- statt Chlorphosphin begünstigt die Kondensation A [234]:



Nach einer vorangegangenen Austauschreaktion können Folgereaktionen eintreten in Form einer nachfolgenden Kondensation der ausgetauschten Komponenten, Kondensation der ausgetauschten Komponenten mit ursprünglich eingesetzten oder Selbstkondensation bei mehrfachfunktionellen Phosphinen, z.B. in (24):



Welche Folgereaktionen eintreten, hängt wesentlich von der Art und dem molaren Verhältnis der eingesetzten Phosphine ab. Eine Übersicht für Phenyl- und Methylphosphine vermittelt Tab.5.

Ein Spezialfall ist die jüngst bekanntgewordene Reaktion (25) [239], bei der das angreifende weiche P^{III} -Atom des Phosphits das P^{III} -Atom des Reagenzes als das weichere der beiden konkurrierenden elektrophilen Zentren bevorzugt. Eine Reaktion nach B in (17) wird auch hier nicht beobachtet.

Tab.5: Äquimolare Umsetzungen $R_{3-n}P(OMe)_n + R_{3-n}^I PCl_n$

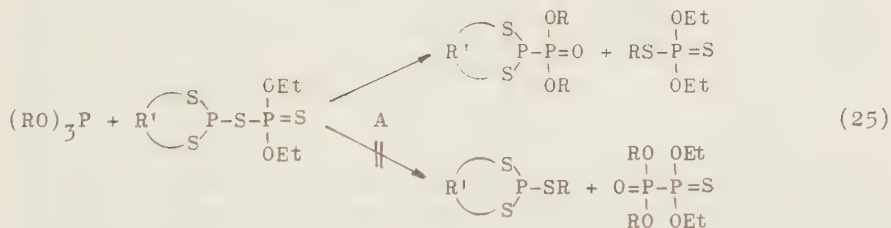
	Ph_2PCl	$PhPCl_2$	$PhAl_3$	$MePCl_2$	Me_2PCl
Ph_2POMe	A C F 114 + - -	A C F 114 + + +		A C F 218 - + +	
$PhP(OMe)_2$	A C F 114 + - -	A C F 114 + + +			
$P(OMe)_3$	A C F 114 + - -	A C F 114 + + +	A C 254* + +		
$MeP(OMe)_2$	A C F 218 + - -	A C F 218 - + -		A C F 202 - + -	
Me_2POMe					

A Kondensationsreaktion
 C Austauschreaktion
 F Folgereaktion

+ Reaktion positiv
 - Reaktion negativ
 * vgl.auch Lit.378

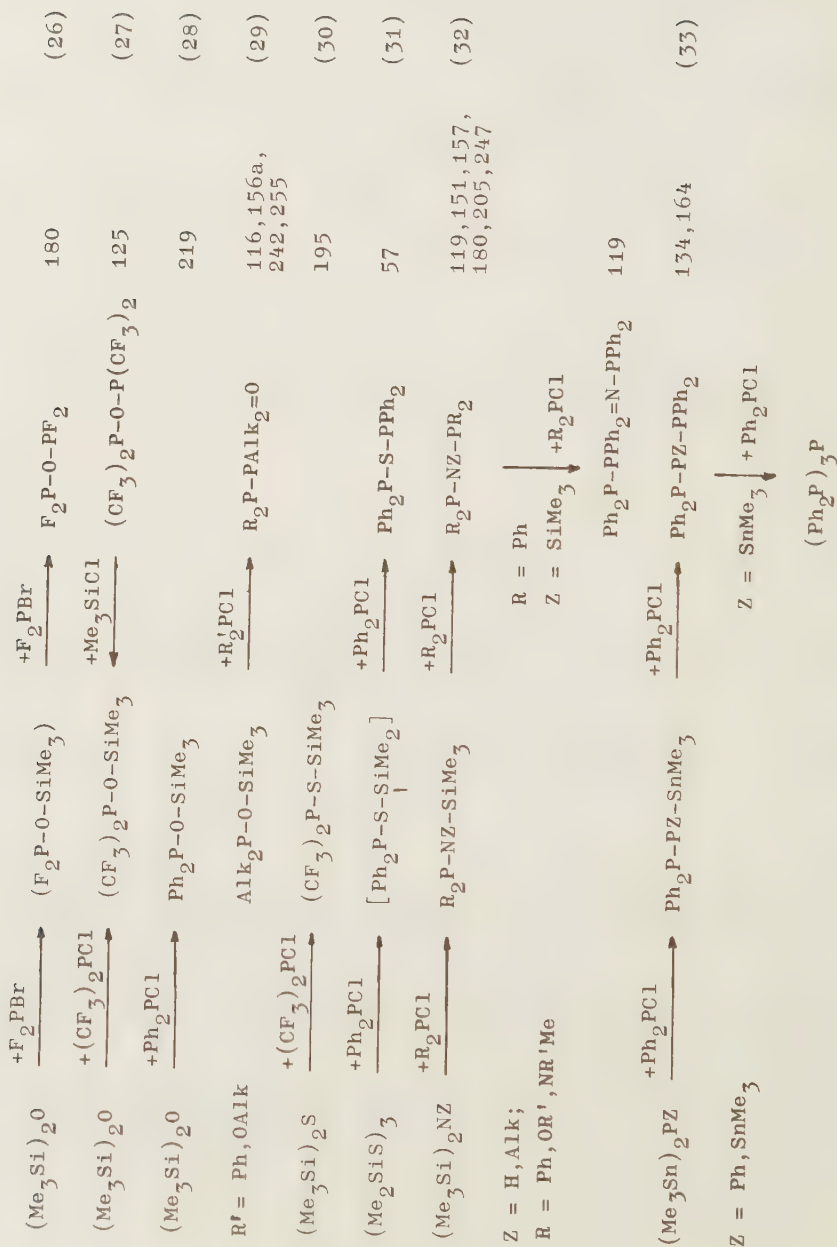
vgl.Text

Zahlen sind Literaturstellen

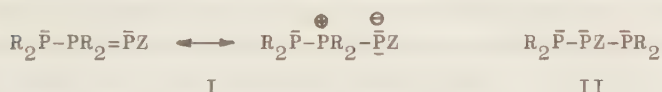


Mit Dialkylaminophosphinen reagieren Chlorphosphine unter Mit-
hilfe von Aluminiumchlorid allenfalls im Sinne der 1.Stufe der
Kondensation A in (17) (vgl.Anhang, S.158,Tab.1) [328-330].
Über die Reaktionsweise von Alkylthiophosphinen mit Chlorphos-
phinen ist nichts bekannt.

Der besprochenen Reaktion a) direkt vergleichbar ist b) in
Übersicht 2. Sie nützt die gegenüber dem Kohlenstoff erleich-
terte Abspaltbarkeit der höheren Element(IVb)halogenide, haupt-



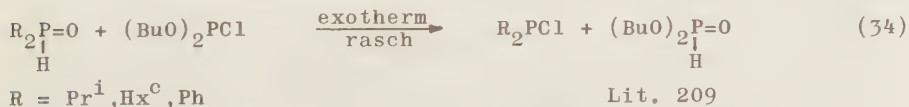
sächlich des Halogensilans. Deshalb gelingt die Reaktion neben $Y = O$ zusätzlich für $Y = S, NZ, PZ$. Neben der Wirkung der Reste R am Phosphor macht sich dabei die elementare Verschiedenartigkeit der Y -Atome bemerkbar. In der nukleophilen Konkurrenz des P - und Y -Atoms im Substrat um das Chlorphosphin setzt sich z.B. die gegenüber dem Sauerstoff gesteigerte Basizität des Stickstoffs durch, unabhängig davon durch welche Reste R am Phosphor man dessen Basizität zu beeinflussen sucht. Man erhält in (32) für $Z = H, Alk$ immer Diphosphinoamine. Erst die Drittposphinierung mit $R = Ph$ ergibt nach A in (17) das Biphosphinmonimid als stabiles Produkt. (zur Wirkung der Substituenten Z am Stickstoff s. B 2.1.2., S.50). Für $Y = PZ$ in (33) geht die elementare Verschiedenartigkeit der konkurrierenden Zentren verloren, ihre Basizität und Nukleophilie lassen sich nicht mehr gegeneinander ausspielen. Daß hier nur Triphosphane der Form II (hierzu zählt auch das sternförmige Triphosphinophosphan) und keine Biphosphinmonophosphinide der Form I erhalten werden, entspricht der Beobachtung, daß Elemente der höheren Perioden unter sich Doppelbin-



dungen vermeiden (vgl. B 2.5.1.3., S. 82).

Die Reaktion von $(R_2PY)H$ mit Chlorphosphinen R'_2PCl führt nur selten zu isolierbaren Addukten gemäß (3) [119,300], kaum zu reden von einer Kondensation unter spontaner Chlorwasserstoffabspaltung [c] in Übersicht 2].

An ihrer Stelle beobachtet man oft auch hier einen Austausch nach C in (17). Er orientiert sich an der Basizität der beteiligten Phosphine.

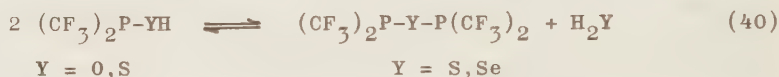


Hierher gehört auch die Selbstkondensation (39) der Aminophosphine mit $Y = NH$ und $R = Me$ [9,23]. Sie kann unterdrückt werden,



wenn R ein- oder zweifach durch Bu^t ersetzt wird [380] oder auch durch CF_3 , das die N-Basizität offenbar verringert [76,96].

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch noch das Selbstkondensationsgleichgewicht (40), das für $Y = O$ links liegt, sich aber



für die höheren Homologen zunehmend nach rechts verschiebt [75].

2.1.2. Reaktionen mit Hilfsbase

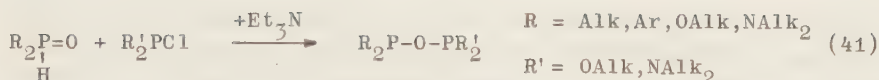
In der Regel erfordert die Kondensation $(R_2PY)H$ mit R'_2PCl die Hilfe einer Base [d] in Übersicht 2]. In den Grenzfällen bewirkt die Base eine vollständige Deprotonierung zum Anion R_2PY^- (nächster Abschnitt) oder entfernt lediglich Chlorwasserstoff aus dem Gleichgewicht. In letzterem Fall wird die kinetische Alternative A oder B in (17) durch die Lage des Prototropiegleichgewichts im Substrat bestimmt.

Sek. Phosphinoxide und Phosphite werden in unpolaren Lösungsmitteln durch Amine nicht deprotoniert*. Ihr Prototropiegleichgewicht liegt stets* auf seiten der PH-Form. Als Reaktionsprodukte



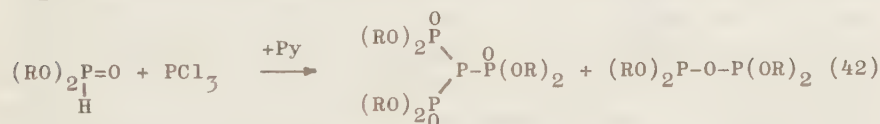
sind damit nach B in (17) nur O-verbrückte Diphosphinooxane zu erwarten gemäß (41) [252]:

*Anmerkung: Die einzige Ausnahme ist $(CF_3)_2P-OH$, das auch ein Ammoniumsalz bildet [385]. Letzteres ist derart desaktiviert, daß es mit $(CF_3)_2PCl$ nicht das Diphosphinooxan $(CF_3)_2P-O-P(CF_3)_2$ ergibt [44]. Für $R = C_6F_5$ [386a] und den zweizähligen Thiogly-3) kolrest $S-CH_2-CH_2-O$ [386b] wurde eine Beteiligung der OH-Form am Gleichgewicht festgestellt, für letzteres zu 40%. Es bildet auch ein Ammoniumsalz.



Diese werden auch erhalten bei den Umsetzungen sek. Phosphite [1,4,6,13,81,98,121,209,252] mit Chlorphosphiten, unter schonenden Bedingungen auch die wenig stabilen Vertreter aus sek. Phosphoniten [209] bzw. Phosphinoxiden [209,255], bei tiefer Temperatur sogar das instabile $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ [243], reinste Ausgangskomponenten vorausgesetzt. Wenn statt der Diphosphinoxane als den Produkten der kinetischen Kontrolle in vielen Fällen, speziell für R und erst recht $\text{R}' = \text{Alk, Ar}$ die isomeren Biphosphinmonoxide $\text{R}'_2\text{P}-\text{PR}'_2=\text{O}$ oder $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}'_2=\text{O}$ isoliert werden, so sind hierfür thermodynamische Gründe bestimmend, die eine thermische oder katalytische Umlagerung des Primärprodukts herbeiführen. Hierüber wird gesondert zu sprechen sein (vgl. B 2.5. 1.1., S.70).

Wie undurchsichtig das Reaktionsgeschehen meist ist, verdeutlicht Umsetzung (42), die das neuartige Tris(diethoxyphosphoryl)phosphin ergab [231]. Hier sind offenbar Austauschreaktionen C mit im Spiel. Zudem ist die Reaktion lösungsmittelabhängig und wirft ein Licht auf das Deprotonierungsverhalten der Substrate $(\text{R}_2\text{PY})\text{H}$ (vgl. nächsten Abschnitt).



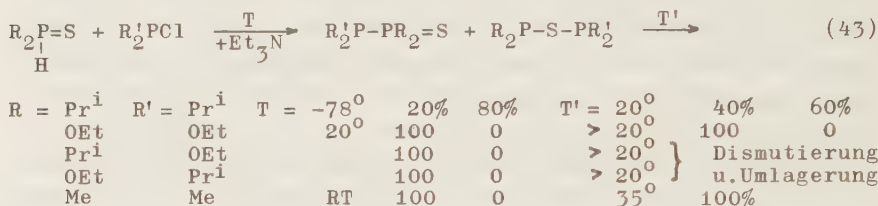
$\text{R} = \text{Me, Et, Pr}^i, \text{Bu}$	in CH_2Cl_2	viel	wenig
	in $\text{Et}_2\text{O, Toluol}$	wenig	viel

Über Umsetzungen sek. Phosphinsulfide bzw. Thiophosphite ist weniger berichtet. Ihr Prototropiegleichgewicht liegt ebenfalls auf seiten der PH -Form*, so daß näherungsweise das gleiche Re-



* Anmerkung: Ausnahmen sind wieder $(\text{CF}_3)_2\text{PSH}$ [60,75] und $(\text{CF}_3)_2\text{PSeH}$ [191]; vgl. dazu auch S.48* Gl.(40) und Anmerkung.

aktionsverhalten wie bei den Sauerstoffverbindungen zu erwarten ist. So erhält man für $R = R' = \text{Pr}^{\text{I}}$ in (43) bei -78° vorwiegend das Diphosphinosulfan. Erst bei Raumtemperatur stellt sich dann das thermodynamische Gleichgewicht ein [250]*. Näheres hierzu im Abschnitt Gerüstumlagerungen, B 2.5.1.2, S. 78.



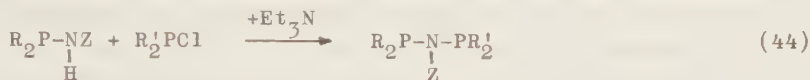
Mit $R = R' = \text{OEt}$ erhält man in (43) entgegen einem früheren Bericht [35] nur das Biphosphinmonosulfid [251], ebenso mit unterschiedlichem R und R' [253], so daß man - ich zitiere - "annehmen kann, daß die unterschiedliche Reaktionsrichtung des gleichen Substrats (hier: $\text{Pr}_2^{\text{I}}\text{P}(\text{S})\text{H}$) mit der unterschiedlichen Natur der Chlorphosphine zusammenhängt. Wahrscheinlich ist der (elektrophile) Angriff am Schwefelatom der undissoziierten Thiosäure im Fall $(\text{RO})_2\text{PCl}$ nicht vorteilhaft und die Bildung des Biphosphinmonosulfids wird durch die Anwesenheit des Anions (hier: $\text{Pr}_2^{\text{I}}\text{P}^{\ominus}$) bestimmt, trotz dessen niedriger Konzentration" [253]. Insofern besteht für die Schwefelverbindungen sehr wohl ein Unterschied zu den Sauerstoffanalogen (vgl. S. 48): Thiosäuren sind etwas saurer als Oxosäuren und damit etwas leichter deprotonierbar (Reaktionen des Anions siehe nächsten Abschnitt). Daß ein Diphosphinosulfan $\text{Pr}_2^{\text{I}}\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{OEt})_2$ primär gar nicht auftritt, erhellt die Besprechung der thermodynamischen Gesichtspunkte in B 2.5.1.2., S. 78.

Die Stellung des Wasserstoffs in NH-Aminophosphinen bzw. sek. Phosphinimiden ist besonders durch den Rest Z am Stickstoff, weniger durch die Reste R am Phosphor beeinflusst (vgl. A 3.1., S. 5) [358, 359].



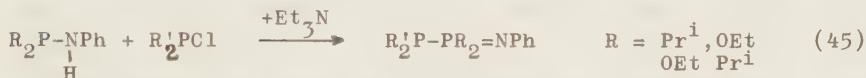
* Anmerkung: s. S. 93

In weitaus den meisten Fällen liegt es auf seiten der NH-Form*. In dieser können Stickstoff oder Phosphor nukleophil reagieren. Für Z = H, Alk obsiegt letztlich der Stickstoff unabhängig von den Resten R am Phosphor. Man erhält in (44) Diphosphinoamine.



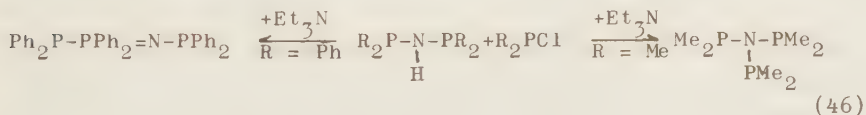
R und R' beliebig, Z = H, Alk, NMe₂

Wird die N-Basizität mit Z = Ph durch dessen -M-Effekt etwas verringert, tritt dagegen in (45) nach A in (17) P-P-Verknüpfung auf. Die nachträgliche Umlagerung des Produkts mit



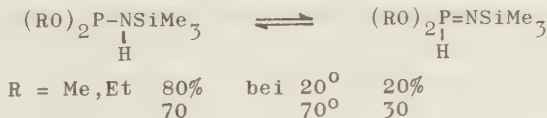
R = OEt und R = Prⁱ (vgl. B 2.5.1.3., S.81) zeigt, daß die Bildung der Biphosphinmonimide tatsächlich kinetisch kontrolliert ist und die Entstehung der Diphosphinoamine thermodynamische Ursachen hat.

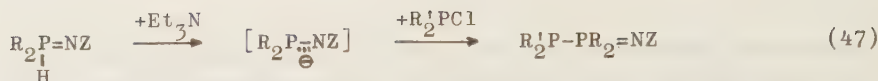
Auch bei der Einführung des dritten Phosphinorestes zu Verbindungen (R₂P)₃N geht mit abnehmender N-Basizität die P-N-(Z = PMe₂ [9,23]) in eine P-P-Verknüpfung (Z = PPh₂ [119]) über.



Mit stärker acidifizierenden Resten Z entstehen dementsprechend nur Biphosphinmonimide [176,229]. Die Ausgangsverbindungen liegen hier z.T. in der PH-Form vor, können aber von der Hilfsbase wohl bereits wirksam deprotoniert werden (vgl. nächsten Abschnitt).

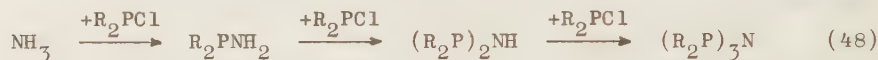
* Anmerkung: Nur in einem einzigen Fall konnten bisher beide Formen nebeneinander erkannt werden [205]:



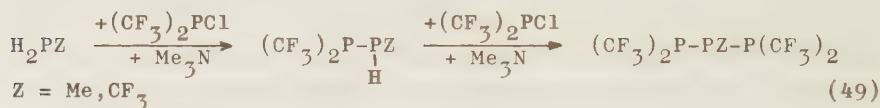


R, R' = Me, Ph; Z = RCO, R₂PS, R₂PO, RSO₂ u.a.

Wird durch die Reste R auch die P-Nukleophilie herabgesetzt, so bleibt die Reaktion ev. ganz aus. Während in (48) für R = Me nur die Dritthosphinierung mit Hilfsbase unterstützt werden muß [23], bedarf für R = CF₃ bereits die Zweitphosphinierung ihres Zusatzes und die Dritthosphinierung gar einer vorhergehenden vollständigen Deprotonierung durch Alkalimetall (vgl. nächsten Abschnitt) [76].



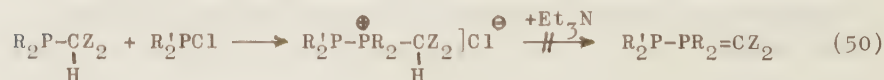
Für Y = PZ sind nur zwei Reaktionen mit einer Hilfsbase bekannt [58,59]. Es entstehen erwartungsgemäß Triphosphane (vgl. B 2.1.1., S.47).



Mit Y = CZ₂ liegt das Prototropiegleichgewicht ausschließlich auf seiten der CH-Form*. Es läßt sich auch nicht in Anlehnung an

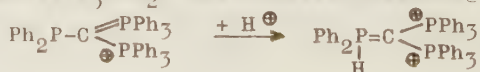


das beim Stickstoff erfolgreiche Konzept acidifizierender Reste Z und basifizierender Reste R, umstimmen [224,459]. In der CH-Form steht als Nukleophil nur der Phosphor zur Verfügung.



R = Alk, Z = H, Alk, Ar

* Anmerkung: Als Ausnahme ist die Protonierung eines Phosphinmethylenkations mit F₃CCO₂H zum Dikation bekanntgeworden [459].



Mit Halogenphosphinen entstehen deshalb in (50) gemäß (3) Addukte (vgl. Anhang, S.157, Tab.1), doch gelingt es erwartungsgemäß nicht, daraus mit einer Hilfsbase Chlorwasserstoff abzuspalten.

Die Verwendung acidifizierender Reste Z bringt dagegen wie beim Stickstoff eine Änderung des Reaktionsverhaltens. Die Basizität des C-Atoms wird dadurch soweit herabgesetzt, daß es sich mit Triethylamin deprotonieren läßt. Die Umsetzungen dieser Verbindungen werden deshalb im nächsten Abschnitt besprochen.

2.1.3. Reaktionen nach Deprotonierung

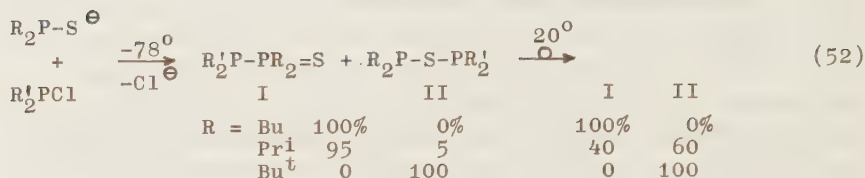
In den Verbindungen $(R_2PY)H$ ist die P/Y-Ambivalenz z.T. durch den Wasserstoff verstellt, in den mit starken Basen daraus entstehenden Anionen (s.S.63) kann sie sich frei entfalten. Zudem ermöglicht deren höhere Gesamtnukleophilie Umsetzungen, die sonst ganz ausbleiben, zusammengestellt in e) der Übersicht 2.

Für $Y = O$ werden über das Anion nach A in (17) ausschließlich Biphosphinmonoxide erhalten, bei $-78^\circ C$ sogar die Tetraethoxyverbindung, die bei Raumtemperatur leicht isomerisiert [252].

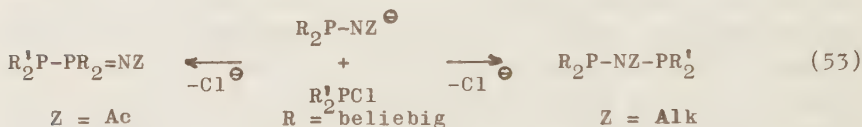


Bei freier Wahl - anders als bei der Reaktion mit einer Amin-Hilfsbase - ist also der Phosphor gegenüber dem Chlorphosphin das nukleophilere Zentrum, wie das aufgrund ihrer weich/weich-Beziehung [363,364] auch zu erwarten ist. Das harte O-Atom hat das Nachsehen (ausgenommen von dieser Verallgemeinerung ist die CF_3 -Verbindung). Wenn in einigen Berichten als Produkte dieser Reaktion Diphosphoxane gefunden werden, so sind hierfür wieder Umlagerungsreaktionen verantwortlich (vgl. B 2.5.1.1., S. 70).

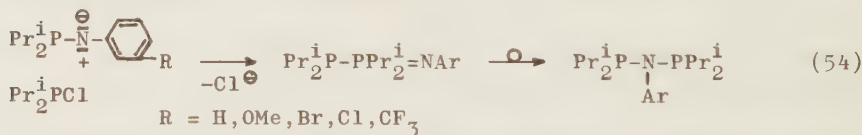
Für $Y = S$ gilt Ähnliches wie für $Y = O$, jedoch mit dem erkennbaren Unterschied, daß der Schwefel im Vergleich zum Sauerstoff weicher und seine Nukleophilie folglich größer ist. Bei räumlich anspruchsvolleren Resten beteiligt er sich an der Reaktion. Kinetisch ist die Bildung der Biphosphinmonosulfide stärker begünstigt als thermodynamisch, wie aus (52) hervorgeht.



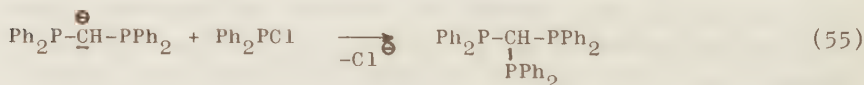
Für $\text{Y} = \text{NZ}$ ändert die Deprotonierung die Situation im Vergleich zu den Reaktionen mit Hilfsbase nicht wesentlich: Mit $\text{Z} = \text{Alk}$ entstehen Diphosphinoamine, mit $\text{Z} = \text{Ac}$ Biphosphinmonimide.



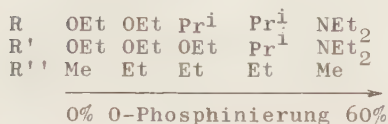
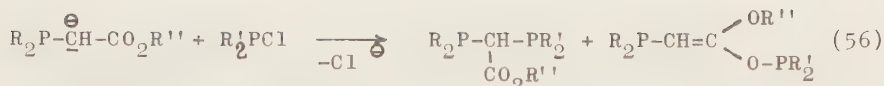
Auch hier läßt sich bereits mit $\text{Z} = \text{Ar}$, unterstützt durch $\text{R} = \text{Alk}^i$, als Produkt der kinetischen Kontrolle die P-P-Verknüpfung zeigen, die nachträglich in eine N-Verbrückung zu Diphosphinoaminen mündet [254] (vgl. B 2.5.1.3, S.81).



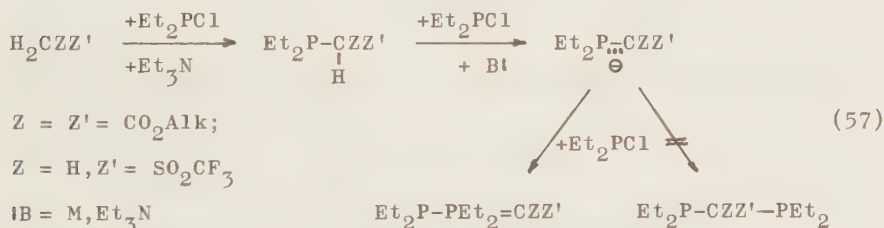
In den Anionen $\text{R}_2\text{PCZ}_2^\ominus$ ist im Normalfall natürlich der Kohlenstoff das stärkere Nukleophil. Eine einzelne PPh_2 -Gruppe als Z reicht noch nicht (wie am Stickstoff, Gleichung (46) [119]) zur Umstimmung aus [156].



Auch eine einzelne Carboalkoxygruppe setzt die Nukleophilie des Kohlenstoffs noch nicht soweit herab, daß in (56) ein Chlorphosphin lieber am Phosphor angreift [246] (obwohl die Alkylierung wie üblich dort eintritt [383]). Als Nebenreaktion findet sich eine zunehmende O-Phosphinierung des Carbonylsauerstoffs in Abhängigkeit von der basifizierenden Wirkung der Reste am Phosphor.



Erst zwei Carboalkoxygruppen im Malonesterderivat [225] oder eine Trifluormethyl-sulfonylgruppe [224] am C-Atom senken dessen Basizität im Anion derart, daß nach A in (17) P-P-Verknüpfung zu den neuartigen Biphosphinmonomethylenen eintritt (hierbei keine O-Phosphinierung). Neben der Deprotonierung des Kohlenstoffs mit Metallen, gelingt sie in (57) auch bereits mit Triethylamin.



Einen Sonderfall dieses Reaktionstyps bildet (58) [381,382].

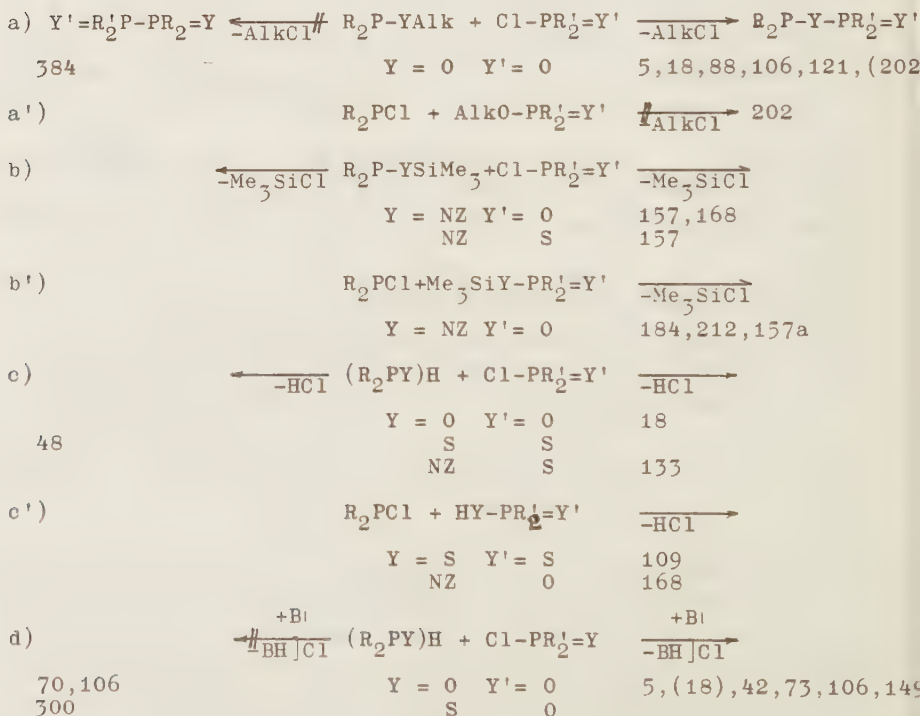


2.2. Synthesereaktionen $P^{III}+P^V$

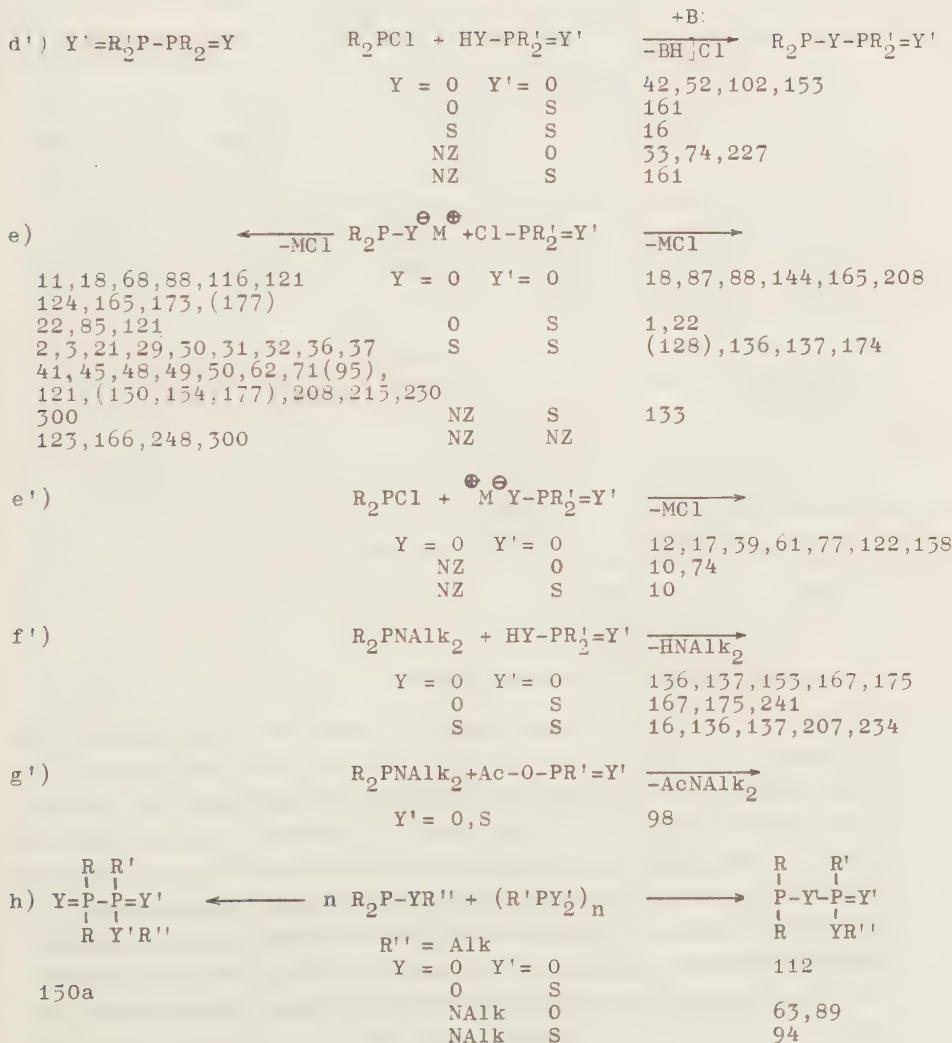
Bei den Synthesereaktionen $P^{III}+P^V$ enthalten entweder beide Komponenten je ein Y-Atom [a) bis e) in Übersicht 3] oder die P^V -Verbindung beide [a') bis g') in Übersicht 3]. Beide Reaktionsgruppen sind nukleophile Substitutionen, meist einer Halogenfunktion. Eine gewisse Sonderstellung nimmt h) ein.

In der ersten Gruppe kann das elektrophile P^V -Atom vom P-Atom oder Y-Atom der P^{III} -Verbindung $(R_2PY)X$ nukleophil angegriffen werden, je nach deren Reaktionsfähigkeit. Diese Ambivalenz, die unter kinetischer Kontrolle analog zu (17) in (59) nach A' zum

Übersicht 3: Synthesereaktionen $P^{III}+P^V$ (Zahlen geben Literaturstellen an)



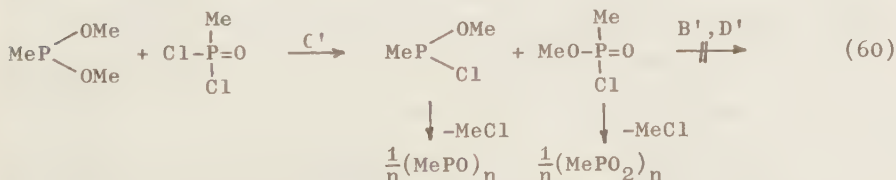
Fortsetzung Übersicht 3



2.2.1. Reaktionen ohne Basenhilfe

Ebenso vorteilhaft wie die Umsetzung eines Alkoxyphosphins mit einem Chlorphosphin [a) in Übersicht 2] sollte die mit einem Phosphorylchlorid [a) in Übersicht 3] sein. In einer früheren Veröffentlichung [384] wurde hierfür die Bildung von Hypophosphaten beschrieben entsprechend A' in (59). Eine Nachprüfung [88] ergab jedoch, daß fast ausschließlich entsprechend B' in (59) die isomeren Y-verbrückten Diphosphorverbindungen entstehen und Hypophosphat nur in Spuren auftritt. Was bewirkt die Umkehr der Reaktionsrichtung gegenüber der entsprechenden Reaktion mit Chlorphosphin? Der Unterschied dürfte damit zu begründen sein, daß einmal das Phosphorylchlorid härter ist als das Chlorphosphin und damit den Angriff am härteren Sauerstoff dem am weicheren Phosphor vorzieht und daß zum andern das Alkylierungspotential des Zwischenstufenkations in (59) größer ist.

Die Ausbeuten an Y-verbrückten Diphosphorverbindungen betragen etwa 60-70% [88,106]. Der Rest? Es darf eben der Austausch C' in (59) nicht vergessen werden, bei dem statt der Alkylgruppe die Phosphinogruppe aus der Zwischenstufe abgespalten wird. In geeigneten Fällen wird C' sogar ausschließlich beobachtet. In (60) gehen die Austauschprodukte dann nur mehr Selbstkondensation ein, eine Reaktion nach B' oder eine solche nach D' in (59) wird nicht beobachtet [202].

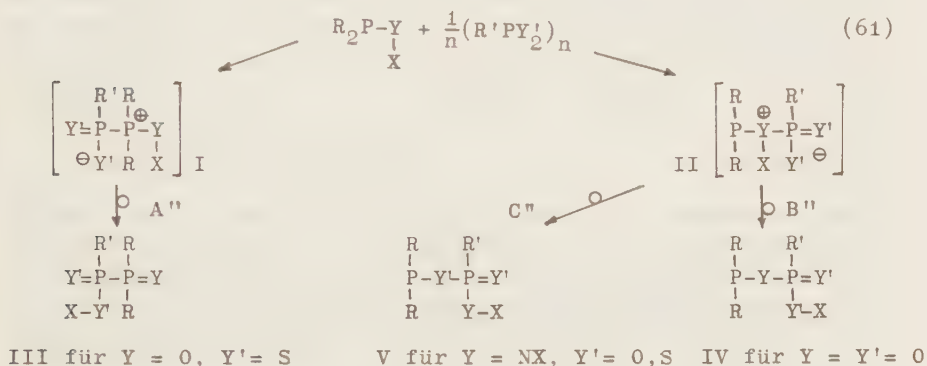


Es ist nicht weiter überraschend, bei Einsatz der silylierten P^{III} -Verbindung [b) in Übersicht 3] ein entsprechendes Ergebnis zu erhalten. Ein Austausch nach C' in (59) wird dabei nicht beobachtet. Die Silylgruppe kann auch von einem Ammoniumstickstoff der Zwischenstufe abgespalten werden, für eine Alkylgruppe nicht denkbar.

Tab.7: Umsetzungen von Lewis-Basen mit Phosphonsäure-anhydriden $(R'PY'_2)_n$ und deren Ergebnis (vgl.Text)

Lewisbase	Phosphons.anhydrid		Produkt	Lit.
	Y'	R'		
Py	S	Ph	II	353
Me ₃ N	S	Ph	II	353
Bu ₃ P	S	Ph	I	353
Bu ₃ P	S	C ₆ H ₄ -p-OMe	I	353
Bu ₃ P	S	C ₆ H ₄ -p-OEt	I	353
Bu ₃ P	S	2-C ₁₂ H ₇	I	353
(RO) ₃ P	S	Me	III	150a
(RO) ₃ P	S	Et	III	150a
(Pro) ₃ P	O	Me	IV	112
(Pro) ₃ P	O	Ph	IV	112
(BuO) ₃ P	O	Ph	IV	112
Me ₂ PNMe ₂	S	Ph	V	94
MeP(NMe ₂) ₂	S	C ₆ H ₄ -p-OMe	V	94
P(NMe ₂) ₃	S	C ₆ H ₄ -p-OMe	V	94
MeOP(NEt ₂) ₂	S	C ₆ H ₄ -p-OMe	V	94
MeSP(NEt ₂) ₂	S	C ₆ H ₄ -p-OMe	V	94
(Pro) ₂ PNEt ₂	O	Me	V	63
(Pro) ₂ PNEt ₂	O	Ph	V	63
(BuO) ₂ PNEt ₂	O	Me	V	63, 89
PhP(NEt ₂) ₂	O	Me	V	89
P(NEt ₂) ₃	O	Me	V	63

An die Stelle der Phosphorylhalogenide können auch Phosphonsäureanhydride $(R'PY_2)_n$ treten [h] in Übersicht 3]. Sie werden durch Nukleophile meist sehr leicht angegriffen [353,354]. Ihre Umsetzung mit Alkoxy- und Aminophosphinen wird in Abwandlung von Schema (59) durch Schema (61) beschrieben.

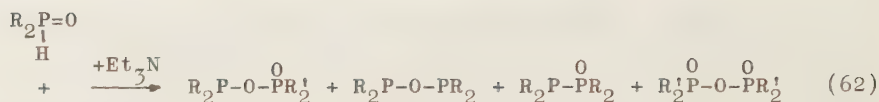


Entsprechend den Zwischenprodukten in (59) werden hier sicher die Betaine I und II gebildet, die z.B. für tert. Amine und Phosphine bekannt sind (s.Anh., S.164). Und der Abspaltung von X-Hal bzw. R_2P Hal dort entspricht eine X- bzw. R_2P -Wanderung hier. So reagieren die weicheren S-Anhydride mit reinen Alkoxyphosphinen nach A'' zu III, die härteren O-Anhydride aber nach B'' zu IV. Aminophosphinen bleibt jedoch nur der dem Austausch C' in (59) entsprechende Weg C'', da die Abspaltung einer Alkylgruppe vom Stickstoff nicht gelingt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse bringt Tab.7.

2.2.2. Reaktionen mit Hilfsbase

Für Reaktionen d) in Übersicht 3 gibt es nur einige Beispiele mit $Y = Y' = O^*$. Die Reaktionen sind äußerst komplex. Ohne Hilfsbase wird keinerlei Reaktion beobachtet. Das erwartete Biphosphindioxid wurde in keinem Fall gefunden. Zunächst die Ergebnisse:

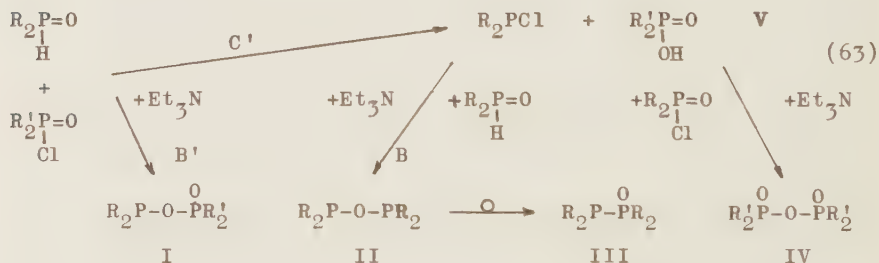
* Anmerkung: s.S.93



$\text{R}'_2\text{P}=\text{O}$ Cl	I	II	III	IV	Lit.
$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$	viel	-	-	-	70, 106
$\text{R} = \text{Bz}, \text{R}' = \text{Ph}$	-	-	viel	viel	
$\text{R} = \text{R}' = \text{OEt}$	wenig	wenig	-	viel	42, 73, 149
$\text{R} = \text{OEt},$ $\text{R}'_2 = \text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2 \end{array}$	wenig ^a	wenig ^a	-	viel	

^anicht isoliert

Die Überlegungen der Autoren, wie die unerwarteten Produkte II, III oder IV erhalten werden, fügen sich sehr gut in die Betrachtungsweise dieser Arbeit. Der Ablauf der Reaktionen ergibt sich aus einer Kombination der Schemata (17) u. (59), vereinfacht dargestellt in (63)



Einige erklärende Worte sind hierzu nötig:

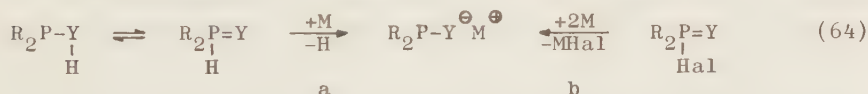
Sek. Phosphinnoxide bzw. Phosphite liegen in der PH-Form vor und werden durch Amine nicht deprotoniert (vgl. B 2.1.2., S. 48). Eine P-P-Verknüpfung nach A' in (59) zu Biphosphindioxidien findet deshalb nicht statt. Nach B' in (59) werden die gemischten Anhydride I gebildet, hier begünstigt durch vergleichbare Härte der reagierenden Zentren. Die übrigen Produkte lassen sich zwanglos erklären unter Berücksichtigung der Austauschreaktion C' in (59). Das entstehende Halogenphosphin reagiert dann mit unver-

brauchtem sek. Phosphinoxid bzw. Phosphit nach B in (17) zum Diposphinoxan II (vgl. B 2.1.2., S.49), das für R = OEt stabil ist, sich aber für R = Bz sofort zum Biposphinmonoxid III isomerisiert (vgl. B 2.5.1.1. S.70). Die mitentstehende Phosphorsäure V (sie wurde in den ersten beiden Beispielen als Diphenylphosphinsäure $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ gefunden) ergibt mit unverbrauchtem Phosphorylhalogenid die Anhydride IV. Die Austauschreaktion C' kann so begünstigt sein, daß nur wenig oder gar kein gemischtes Anhydrid I entsteht.

2.2.3. Reaktionen nach Deprotonierung

Besser durchschaubare Ergebnisse werden wieder erhalten bei Verwendung des ambidenten Anions $\text{R}_2\text{PY}^\ominus$. Es reagiert mit einem Phosphorylhalogenid meist glatt nach der einen oder anderen Seite ab [e] in Übersicht 3]. Die sonst stets zu befürchtende Austauschreaktion wird vermieden.

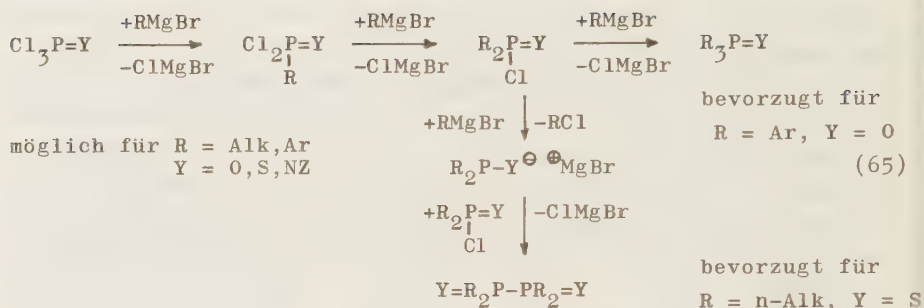
Zur Erzeugung des Anions stehen zwei Wege zur Verfügung:



- a) die Deprotonierung der Wasserstoffverbindungen mit Alkalimetall (in den meisten Fällen), -hydrid [121] oder -organyl [133,208,238,248] und Erdalkalimetall [224] und
- b) die Reduktion von Phosphorylhalogeniden mit Alkali- [2,11,18,208,238,248] und Erdalkalimetall [208,243] und Quecksilber [125,136,137,144,174] oder Metallorganylen [3,29,30,31,32,37,71,123,130,166,177].

Die Darstellungsweise b) ist beliebt, weil man in einer Eintopfreaktion das Anion erzeugen und gleich weiter umsetzen kann. Wird die Isolierung des Anions gewünscht, ist die Methode a) vorzuziehen (nach Aussage der ^{31}P -NMR-Spektren koordiniert das Metall am Y-Atom, nicht am Phosphor [387,388]).

Unter b) ordnen sich auch alle Spielarten der Kabachnik-Shepeleva-Synthese [3] (Verwendung von Metallorganylen) zur Darstellung von Biposphindisulfiden zwanglos ein.



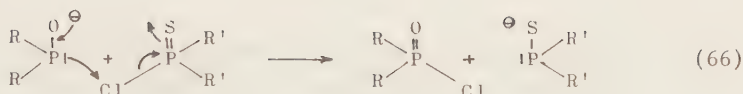
Sie läßt sich in einigen Fällen auch mit Arylgrignardverbindungen [123,166] durchführen und auf Phosphoryl- [124] bzw. Imidophosphorylhalogenide [123,166] ausdehnen, wenngleich in bescheidenen Ausbeuten, hauptsächlich wird dabei durchalkyliert (aryliert). Die intermediäre Bildung des Anions im Verlauf der Kabachnik-Shepeleva-Synthese wurde früher schon angenommen, aber erst in jüngerer Zeit gesichert [208].

Mit $\text{R} = \text{Alk, Ar, OR}$ und $\text{Y, Y}' = \text{O, S}$ nehmen die Umsetzungen $\text{R}_2\text{PY}^{\ominus} + \text{R}_2\text{PY}'\text{Cl}$ einen unterschiedlichen Ausgang:

Y/Y'	Produkte	Anteile
O/O	$\text{O}=\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2'=\text{O} + \text{R}_2\text{P}-\text{O}-\text{PR}_2'=\text{O}$	50:50
O/S	$\text{O}=\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2'=\text{O} + \text{S}=\text{R}_2'\text{P}-\text{PR}_2'=\text{S}$	50:50
S/O	$\text{S}=\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2'=\text{O}$	100
S/S	$\text{S}=\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2'=\text{S}$	100

Wie bei den Synthesen $\text{P}^{\text{III}} + \text{P}^{\text{III}}$ (vgl. B 2.1.3., S.53) beobachtet man auch hier vornehmlich eine P-P-Verknüpfung nach A' in (59). Bei der O/O Kombination tritt jedoch ein größerer Anteil der isomeren Y-verbrückten Diphosphorverbindung auf, der sich nach dem HSAB-Konzept aus der vergleichbaren Härte des Sauerstoffs im Anion und dem Phosphor im Phosphorylhalogenid als Reaktionszentren erklären läßt [364].

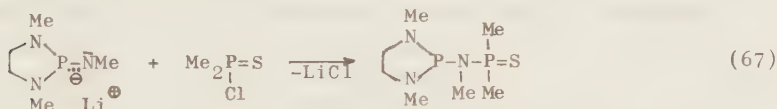
Die O/S-Kombination ist zur Darstellung gemischter Produkte nicht geeignet. Offenbar ist der Kondensation eine schneller ablaufende Redoxaustauschreaktion (66) vorgeschaltet [85].



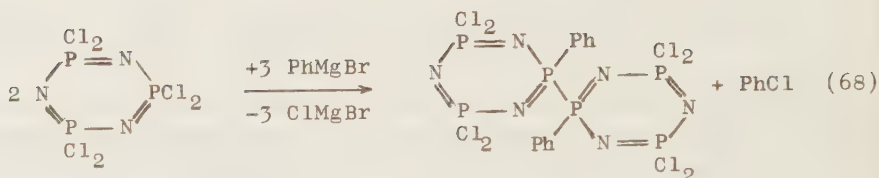
Die S/O Kombination zeigt diese Komplikation anscheinend nicht. Im Anion R_2PS^- sind Phosphor und Schwefel zwar beide weiche Reaktionszentren, der Phosphor kann aber die Reaktion zu seinen Gunsten entscheiden, egal ob ihm ein härteres (S/O Kombination) oder ein weicheres (S/S Kombination) Elektrophil angeboten wird.

Wird allerdings die Nukleophilie des Phosphors im Anion R_2PY^- durch elektronenziehende Substituenten $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ geschwächt, reagiert nurmehr das Y-Atom und alle Reaktionen enden bei den gemischten Anhydriden $\text{R}_2\text{P}-\text{Y}-\text{PR}'_2=\text{Y}'$. Die Hoffnungen einiger Autoren, über die Reaktion $\text{R}_2\text{PY}^- + \text{R}'_2\text{PY}'\text{Hal}$ die entsprechenden zweifachoxidierten Biphosphine mit elektronegativen Resten R zu erhalten [125,136,137,144,174], waren deshalb trügerisch und von vornherein zum Scheitern verurteilt.

Für $\text{Y} = \text{NZ}$ ist wenig bekannt. Das erste Beispiel (67) [133] bestätigt die bei den Synthesen $\text{P}^{\text{III}} + \text{P}^{\text{III}}$ (vgl. B 2.1.2., S.51) getroffene Feststellung, daß für $\text{Z} = \text{H}, \text{Alk}$ am Stickstoff dessen hohe Basizität letztlich eine Abreaktion unter Y-Verbrückung herbeiführt, unabhängig von der ev. basifizierenden Wirkung der Reste R am Phosphor. Auch das angebotene Elektrophil scheint hierauf keinen Einfluß zu haben.



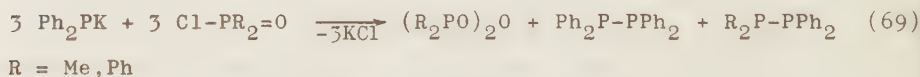
Ein Hinweis auf die ebenfalls erwähnte Umstimmung des Reaktionsverhaltens zugunsten des Phosphors bei Minderung der N-Basizität durch elektronenziehende Reste Z ist vielleicht das zweite Beispiel (68) [123,166] nach Art einer Kabachnik-Shepeleva-Synthese [s.S. 63 u. Gl. (65)]:



2.3. Andere Synthesen aus zwei P-Verbindungen

Zusätzlich zu den bis jetzt besprochenen Synthesewegen gibt es noch einige, die sich nicht in das bisher angewandte Schema einfügen lassen. Zur Vervollständigung des Überblicks sollen sie hier vermerkt werden, ohne daß im einzelnen auf ihre Mechanismen eingegangen wird.

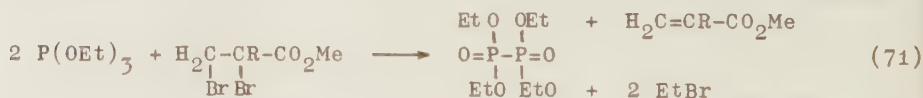
Eine von E.Lindner und K.M.Matejeck erdachte Reaktion (69) sollte zu Biphosphinmonoxiden führen, ergab jedoch stattdessen [390]:



Bei der Umsetzung (70) von Halogenphosphinen mit Silbercarbonat [34,54,93], -sulfid [60] oder -selenid [191] entstehen für R = CF₃ [34,60,191] aber auch für R = OEt, OPr [54] und R = OPh [93] die Y-verbrückten Diphosphorverbindungen. Hierher gehört mit gleichem Ergebnis auch die Umsetzung von Difluorjodphosphin mit Kupferoxid [108].



J.Freiberg und H.Seeboth fanden einen überraschenden Weg (71) zur Darstellung von Hypophosphaten [210]:

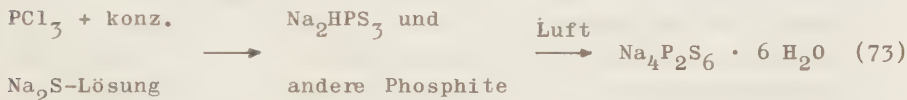


Das Gegenstück zu (64)b ist die Chlorierung von Natriumdialkylphosphit (72) [18,88]. Sie läuft vermutlich über das Phosphorylchlorid, stellt dann eine Synthese P^{III} + P^V dar und führt zum

gemischten Anhydrid (neben beträchtlichen Mengen Diphosphat).



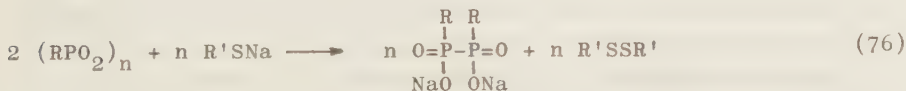
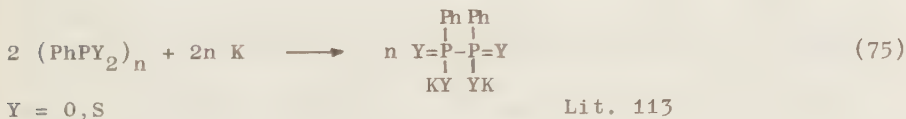
Auch die Darstellung (73) der Hexathiohypophosphate beruht auf einer oxidativen Verknüpfung [126]. Kristallstrukturanalysen der Salze, auch der entsprechenden Se-Verbindungen, beweisen die angenommene Struktur mit P-P-Bindung [197,198].



Ein gemischtes Diacylamin entsteht bei der Umsetzung (74). Das Produkt der Staudinger-Reaktion erleidet eine 1.2-Prototropie.



Zuletzt sei noch die Darstellung (75) u. (76) der Biphosphinsäuren ("Hypophosphonsäuren") durch Reduktion von Phosphonsäureanhydriden erwähnt.



R = Me, Bu, Hx, Ph; R' = H, Et, Prⁱ, Bu; Lit. 173

2.4. Reaktionen am vorgegebenen Gerüst

Außer den in den vorausstehenden Abschnitten vorgestellten Synthesen kann auch die Abwandlung (Oxidation oder Substitution) eines bereits vorgegebenen Gerüsts zur Darstellung von Diphosphorverbindungen in beiden isomeren Formen dienen.

Übersicht 4: Oxidationen an zweikernigen P-Verbindungen (Zahlen geben die Literatur an)

a) Einfachoxidation von Biphosphinen mit

Luftsauerstoff	100,119
Sauerstoffüberträger	150
Elementarschwefel	46,51,145
Schwefelüberträger	46,47
Elementarselen	188,191
"Nitren"(aus Azid)	203
"Phosphiniden"	110,139
(aus Cyclooligophosphin)	

b) Zweifachoxidation von Biphosphinen mit

Luftsauerstoff	19,26,38,43,65,150
Elementarschwefel	19,26,30,30a,38,40,43,51,55,62,80,82, 83,90,91,99,129,141,154,170,182,199,2
Schwefelüberträger	226
Elementarselen	188

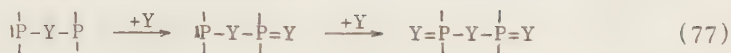
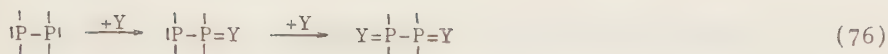
c) Zweitoxidation einfachoxidierteter Biphosphine mit

Luftsauerstoff	46,84,106,116
Elementarschwefel	84,119,160,203,229,220

d) Einfachoxidation Y-verbrückter P^{III} , P^{III} -Verbindungen mit

Sauerstoffüberträger	257
Elementarschwefel	22,238,257, 157b,248a
Elementarselen	238

Biphosphine können in zwei Stufen oxidiert werden (76). Gleiches gilt auch für die Y-verbrückten P^{III} , P^{III} -Verbindungen (77), doch interessiert die zweite Stufe hier nicht, da deren Produkt nicht mehr isomeriefähig ist. Reduktion von P^V zu P^{III} ist auch bekannt [164a].



Y = O, S, Se, NR, PR

Als Oxidans dienen Elemente der 6.Hauptgruppe oder Überträgerreagenzien wie Peroxide [150], Phosphinsulfide (von schwächer reduzierenden Phosphinen) oder Azide für die NR-Addition (Staudinger-Reaktion) Eine Carbenaddition an ein Biphosphin ist nicht bekannt. Die Umsetzung mit Cyclooligophosphinen $(\text{RP})_n$ führt über die PR-Addition hinaus zu dessen Einschlebung in die P-P-Bindung. Das heißt, ob die durch die Oxidationen entstehenden Verbindungen thermodynamisch stabil sind, bedarf gesonderter Betrachtung (vgl. B 2.5., S. 70). Eine Zusammenstellung der Oxidationen vermittelt Übersicht 4.

Substitutionen an zweikernigen P-Verbindungen ohne Veränderung des vorgegebenen Gerüsts vorzunehmen, ist einigermaßen schwierig, da die P-P-Bindung mit einer Bindungsenergie von 50 kcal/mol nur von mittlerer Stabilität ist, vergleichbar etwa einer S-S-Bindung. Geeignet sind nur Reaktionen mit geringem Aktivierungsbedarf, die unter milden Bedingungen ablaufen. Bekanntgeworden sind: Hydrolyse von Diphosphortetrahalogeniden [27,92],

Veresterung der Hypophosphorsaure mit Diazoalkanen [7,11,15,18], Anionische Dealkylierung von Alkylhypophosphaten mit Natriumjodid [103,104],

Umesterung [172] und Silylierung [220] von Alkoxydiphosphorverbindungen,

Halogenaustausch an Diphosphortetrahalogeniden [152,222,249,196a]

Veresterung von Halogendiphosphorverbindungen [257,261]

Aminolyse von Halogendiphosphorverbindungen [194,212,249a,248a,261]

Sauerstoff- bzw. Schwefel-Imid-Austausch an zweifachoxidierten Biphosphinen [249].

2.5. Umlagerungen und Gleichgewichtslage

Wie gezeigt, können die Isomeren des Gleichgewichts (13) mit



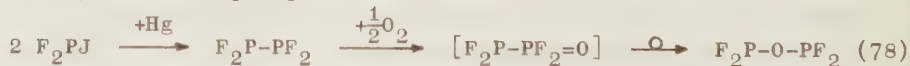
$\text{X} = \text{R}'_2\text{P}$ und $\text{R}'_2\text{PY}'$ oft gezielt dargestellt werden. Für die thermodynamische Aussage besonders wesentlich sind diejenigen Fälle, in denen das kinetisch oder durch die Struktur der Ausgangsverbindungen bedingte Produkt das ungünstigere Isomere darstellt, das in das andere umlagert.

2.5.1. Umlagerungen für $\text{X} = \text{R}'_2\text{P}$

Die meisten diesbezüglichen Beobachtungen liegen für $\text{X} = \text{R}'_2\text{P}$ (vgl. Tab.3) vor. Das hängt sicher damit zusammen, daß Substitutionsreaktionen am P^{III} allgemein schneller sind als am P^{V} und damit auch die Einstellung des obigen Gleichgewichtes. Die Beobachtungen seien für die einzelnen Elemente Y gesondert betrachtet.

2.5.1.1. Umlagerungen für $\text{Y} = \text{O}$

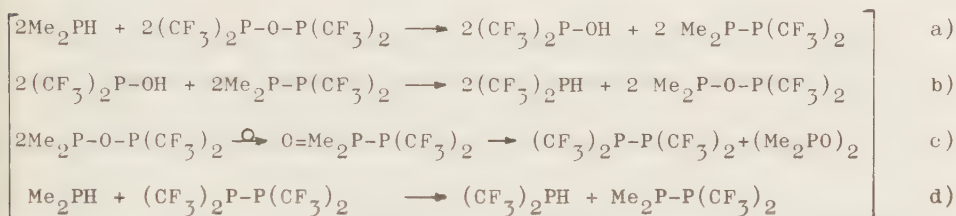
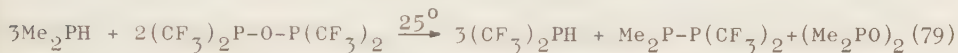
Beim umfangreichen Material für $\text{Y} = \text{O}$ sei zunächst der elektronische Einfluß der Reste R beleuchtet. Tetrafluordiphosphinooxan mit seiner POP-Struktur war bei der Darstellung des lange gesuchten Tetrafluorbiphosphins als Nebenprodukt gefunden worden. Gezielte, schonende Sauerstoffeinwirkung auf letzteres ergab es in 67% Ausbeute [100]:



Wahrscheinlich entsteht in (78) zunächst das Biphosphinmonoxid, das jedoch wegen der stark elektronegativen Substituenten "Anti-Arbusov-Verhalten" [392] zeigt und augenblicklich umlagert. Das Perfluormethylbiphosphin $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ reagiert nicht mit Sauerstoff, wird aber mit Stickoxid NO zum entsprechenden Phosphin-

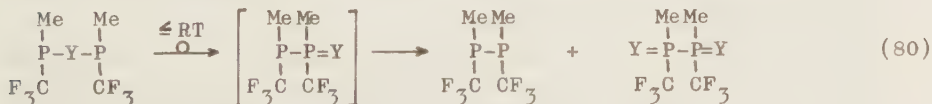
säureanhydrid $[(CF_3)_2PO]_2O$ durchoxidiert [393]. Das nach (70) erhaltene Diphosphinooxan $[(CF_3)_2P]_2O$ selbst ist struktursta-
bil bis über 200° [34].

Der Versuch, das unsymmetrische Diphosphinooxan $Me_2P-O-P(CF_3)_2$ aus $[(CF_3)_2P]_2O$ und Me_2PH darzustellen, gelang nicht [44]. Das Experiment gehorcht der Summengleichung (79):



In die Teilschritte a)-d) zerlegt erscheint die intermediäre Bildung des gesuchten Diphosphinooxans durchaus möglich, ebenso wie seine Umlagerung, die Zersetzung des Isomeren durch Symmetrisierung und die Abreaktion eines Produkts.

Der Versuch, das im Verhältnis zur Perfluormethylverbindung minder stabilisierte Diphosphinooxan $MeCF_3P-O-PCF_3Me$ darzustellen, mißlang gleichfalls. Gefunden wurden auch nur dessen Zersetzungsprodukte, deren Entstehung man sich analog zu (79c) über das Biphosphinmonoxid gemäß (80) vorstellen kann [152].



für $Y = O$ instabil

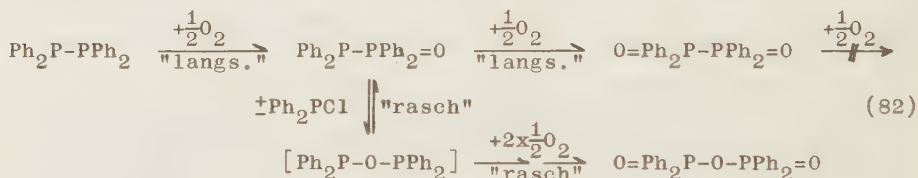
S metastabil

Beim Weitergehen in der eingeschlagenen Richtung zu den Methylverbindungen wird nur mehr PPO-Struktur gefunden. Das Tetramethylbiphosphinmonoxid $Me_2P-PMe_2=O$ als solches ist bis heute nicht isoliert [34,44,203,255,313,394], wohl aber Homologe mit niederen Alkylresten.

Vorgestellt werden müssen an dieser Stelle einige Arbeiten, die das Ringen um das Isomerieproblem $P=P=O \rightleftharpoons P-O-P$ deutlich machen. Kopfzerbrechen bereitete L.D.Quin und H.G.Anderson trotz einiger Aufklärungsversuche das Auftreten von Diphenylphosphinsäureanhydrid in (81) bei der Darstellung von Tetraphenylbiphosphindioxid aus Diphenylchlorphosphin und Triethylamin in Anwesenheit von etwas Luft und Wasser [106].

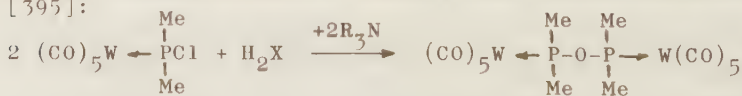


E.J.Spanier und F.E.Carapreso durchleuchteten in zahlreichen Versuchen das Reaktionsgeschehen. Sie postulierten erstmals das Auftreten des instabilen Diphosphinooxans $Ph_2P-O-PPh_2$ und schlugen als Mechanismus vor [165]:

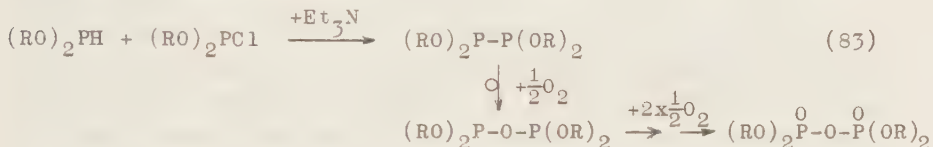


Tetraphenylbiphosphin oxidiert sich in "langsamer" Reaktion zu seinem Monoxid bzw. Dioxid. Unter Sauerstoffausschluß reagieren Diphenylchlorphosphin und Diphenylphosphinsäurechlorid mit keiner der drei PP-Verbindungen. Ersteres katalysiert aber die Umlagerung des Monoxids zum weniger stabilen Isomeren, das in Anwesenheit von Sauerstoff durch rasche Weiteroxidation aus dem Gleichgewicht entfernt wird*.

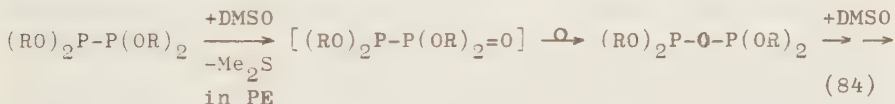
* Anmerkung: Dieser Mechanismus erklärt auch das beim Arbeiten mit den Methylverbindungen in Anwesenheit von Sauerstoff oft aufgefundene Dimethylphosphinsäureanhydrid $(Me_2PO)_2O$. Die Chancen, das nichtoxidierte Diphosphinooxan $(Me_2P)_2O$ zu isolieren, stehen schlecht. Bekannt sind dessen Zweikernkomplexe [395]:



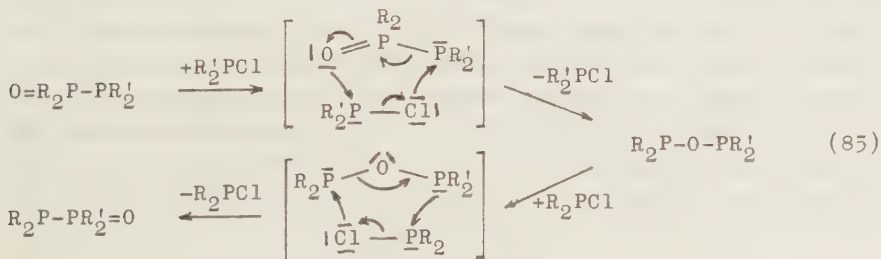
Bezugnehmend auf diesen Mechanismus erklärten I.F.Lutsenko und Mitarb. auch das Auftreten von Diphosphit bzw. Diphosphat bei der Darstellung (83) der Tetraalkoxybiphosphine unter mangelndem Sauerstoffausschluß [199].

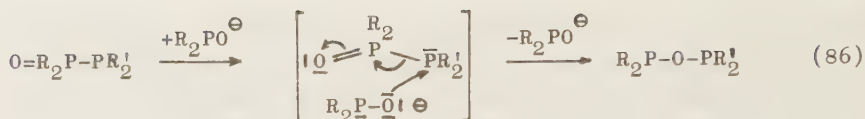


Beim Versuch, die Tetraalkoxybiphosphine gezielt mit Dimethylsulfoxid zu oxidieren, erhielten sie dann statt des erwarteten Biphosphinmonoxids ebenfalls das Diphosphit bzw. dessen Oxidationsprodukte [214]. Diese Oxidation und Isomerisierung in (84) entspricht vollkommen der beim Tetrafluorbiphosphin in (78) und weist damit für die Tetraalkoxyverbindungen die POP-Struktur als thermodynamisch begünstigt aus.

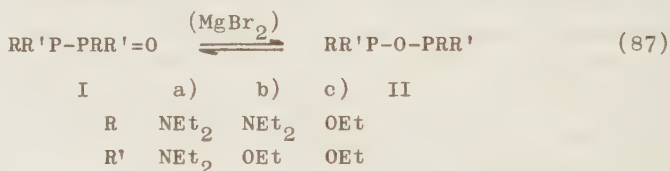


In einer meisterlichen Arbeit jüngsten Datums bestätigten endlich V.L.Foss, Yu.A.Veits und I.F.Lutsenko die katalytische Wirkung elektro- wie nukleophiler Reagenzien - meist in Form überschüssiger Reaktanden einer Synthese - , durch die Umlagerungen in beiden Richtungen ermöglicht werden je nach Stabilität der einzelnen Isomeren [255]. Die Biphilie des P^{III} -Atoms spielt dabei die ausschlaggebende Rolle. Eine Auswahl der Möglichkeiten sei in (85) und (86) vorgestellt.





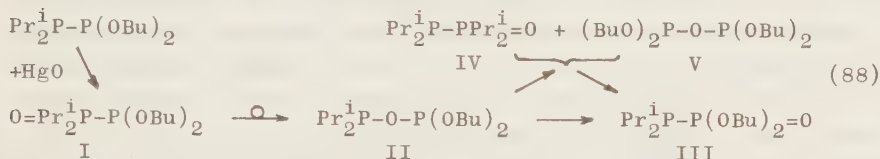
Nach der entscheidenden Erkenntnis, daß für Y = O Reaktion (41) unter kinetischer Kontrolle ausschließlich zu den Diphosphinooxanen II führt, Reaktion (51) jedoch ausschließlich zu den Biphosphinmonoxiden I, konnten I.F.Lutsenko und Mitarb. auch instabile Isomere bei -78°C darstellen [209] und neuerdings deren Isomerisierung studieren [243,252]:



Für die Fälle a) und b) in (87) wird ein temperaturabhängiges Gleichgewicht gefunden, das für a) weit bei I und b) bei II liegt; es ist von beiden Seiten aus einstellbar, beschleunigt durch elektrophile Katalysatoren wie das eingesetzte Chlorphosphin oder MgBr_2 . Bei Temperaturerhöhung wird es von I nach II verschoben. I c) lagert sich bei Raumtemperatur in einigen Stunden vollständig und irreversibel nach II c) um.

Die Autoren folgern, "daß die Stabilität der Biphosphinmonoxide im Vergleich zu den hierzu isomeren Diphosphinooxanen allgemein davon abhängt, inwieweit die Reste am Phosphor dessen positive Ladung in der Grenzstruktur $\text{P}^\oplus-\text{P}^\ominus-\text{O}$ übernehmen können, d.h. vom Verhältnis der induktiven Acceptor- und der mesomeren Donoreigenschaften der Substituenten". In obigem Beispiel übertrifft der +M-Effekt der Substituenten am Phosphor ihren gleichzeitigen -I-Effekt, und eine Aminogruppe erweist sich wie bekannt als besserer Donor denn eine Alkoxygruppe. Für die Tetraalkoxyverbindungen reicht jedoch der +M-Effekt der Alkoxygruppen zur Stabilisierung der Biphosphinmonoxidstruktur nicht aus. Sie lagern in ihr Isomeres um.

Dieses Konzept erklärt auch das ebenfalls von I.F.Lutsenko und Mitarb. erhaltene, unerwartete Oxidationsprodukt III eines unsymmetrischen Biphosphins [200].

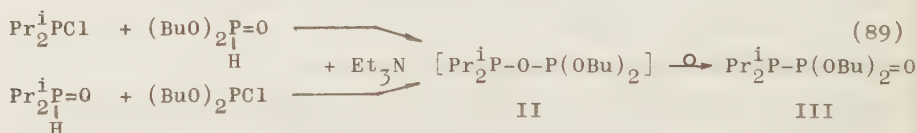


Primär oxidiert wird in (88) sicher die durch den +I-Effekt der Pr^i -Reste basischere, d.h. stärker reduzierende Pr_2^iP -Gruppierung. Derselbe Effekt führt aber zu einer Destabilisierung des Biphosphinmonoxids I, das sich über II in das isomere III umlagert, in dem die PO-Gruppierung durch den +M-Effekt der BuO-Reste stabilisiert ist. Zusätzlich zerfällt II auch in die gleiche Reste tragenden Verbindungen IV und V, die ihrerseits wieder zusammen III ergeben. Damit wird III auf zwei verschiedenen Wegen aus II gebildet [253].

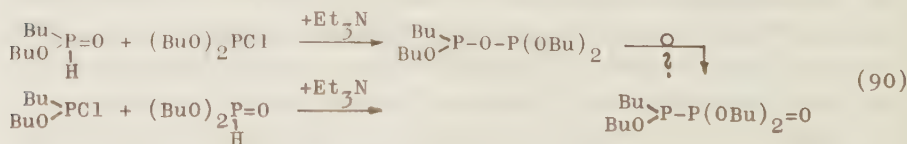
Daß diese Annahmen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, haben V.L.Foss, Yu.A.Veits und I.F.Lutsenko durch umfangreiche Untersuchungen bestätigt, die in einer hervorragenden Arbeit jüngsten Datums niedergelegt sind [255]. Alle drei Isomeren, auch solche mit anderen Alkylgruppen als in (88), lassen sich durch gezielte Synthese in hohen Ausbeuten darstellen (I und III nach (51) in Äther bei -78° bzw. -10° , II nach (41) mit einem großen Überschuß an Et_3N bei $0 \pm 5^\circ$) und charakterisieren, vorausgesetzt die Ausgangskomponenten sind rein und die Stöchiometrie wird eingehalten. Die Stabilität der Verbindungen nimmt von I nach III zu, beim einzelnen Verbindungstyp ist sie abhängig von der Raumerfüllung der Alkylgruppen. I ist thermisch sehr unbeständig und lagert sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden irreversibel in II um (die Experimente müssen vom Ansatz über die Aufarbeitung bis zur Charakterisierung in 1-1,5 h beendet sein, sämtliche Operationen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit). II ist bei Raumtemperatur immerhin schon Stunden bis Tage beständig, III vollkommen, so daß dessen Bildung nach (51) kinetisch und thermodynamisch kontrolliert ist. Die Umlagerungen von I und II werden

erwartungsgemäß durch Temperaturbelastung beträchtlich beschleunigt (besonders in Anwesenheit von MgBr_2), in unterschiedlichem Maße auch durch Überschuß an der einen oder anderen Ausgangskomponente (vgl. deren katalytische Wirkung S.73), die Mischungen verschiedener Produkte hervorrufen. Eine detaillierte Wiedergabe aller Abhängigkeiten würde hier zu weit führen. Erwähnt werden soll jedoch noch, daß die Zerfallsreaktion von II zu IV und V zwar langsamer ist als die Umlagerung von II zu III, deren Wiedervereinigung zu III dagegen schneller, wie gesonderte Experimente gezeigt haben.

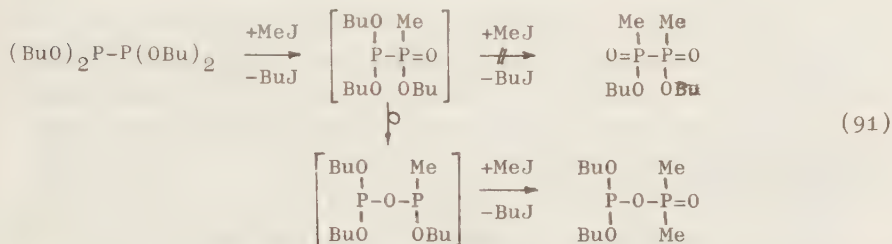
Die aufgefundenen Stabilitätsverhältnisse erklären, warum früher unter weniger milden Bedingungen trotz der in den Ausgangskomponenten vertauschten Substituenten unerwartet jedesmal III erhalten worden ist [200] (beachte auch das Gleichgewicht (34) der Ausgangskomponenten ohne Triethylamin).



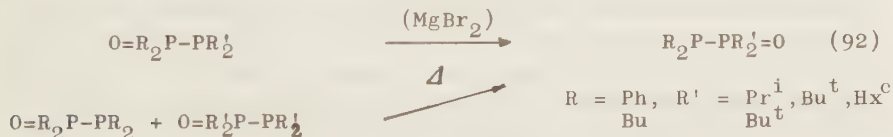
Differieren die R_2P -Gruppierungen weniger als in (89), indem neben Alkoxygruppen nur noch eine Alkylgruppe vorhanden ist, sollte die Stabilität der Diphosphinooxane zunehmen (für Tetraalkoxyverbindungen sind nur diese stabil, vgl. S.74). Das Reaktionsergebnis hängt in (90) anscheinend von der Anlage der Reaktion ab, denn bei vertauschten Substituenten R wird als Hauptprodukt einmal das Diphosphinooxan, das anderemal das isomere Biphosphinmonoxid erhalten (ohne Triethylamin hatten dieselben Reaktionspartner das Gleichgewicht (35) ergeben) [209]. Daß ersteres Vorstufe des letzteren ist, erscheint plausibel (vgl. B.2.1.2., S.48). Die speziellen Stabilitätsverhältnisse dieser Isomeren sind nicht untersucht, experimentelle Angaben fehlen leider.



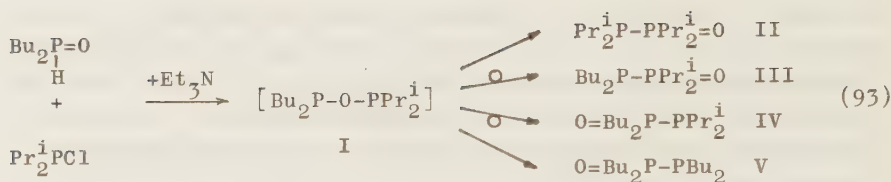
In diesem Gebiet liegt die Scheidegrenze zwischen PPO- und POP-Struktur als stabile Alternativen, wie Beispiel (91) zeigt. Das bei dieser Reaktion primär sicher entstehende Biphosphinmonoxid muß sich spontan und rasch in umgekehrter Richtung in das Diphosphinooxan umlagern; nur so läßt sich das unerwartete Reaktionsergebnis erklären [213].



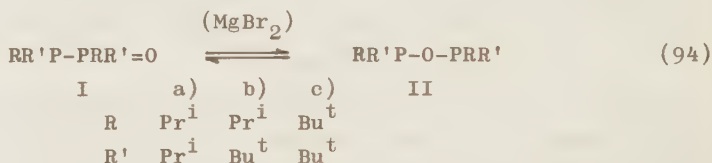
Tetraalkyl- oder Tetraarylbiphosphinmonoxide sind strukturstabil. Unsymmetrisch gemischtsubstituierte Dialkyldiarylverbindungen können sich jedoch beim Erhitzen irreversibel gemäß (92) in das isomere Monoxid umlagern, beschleunigt mit MgBr_2 als Katalysator. Hier bestimmt der +I-Effekt der Alkylreste die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts. Das gleiche Ergebnis wird erreicht durch gemeinsames Erhitzen der Monoxide zweier symmetrischer Biphosphine [242].



Sind die Unterschiede der R_2P -Gruppierungen gering, entsteht schon bei der Synthese (93) ein etwa äquimolares Gemisch der vier möglichen Biphosphinmonoxide II-V [242], wohl aus der gemeinsamen instabilen Primärstufe des Diphosphinooxans I heraus. Auch hier müssen, wie in (88) gleichzeitig Umlagerungen und Dismutierungen stattfinden.



Die in (92) beschriebene Umlagerung enthält schon Beispiele mit räumlich anspruchsvollen Resten R bzw. R'. Ihr Einfluß, wenn auch weniger bedeutend, ist gleichwohl nicht zu vernachlässigen. In den (87) analogen Gleichgewichten (94) ist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit festgestellt worden:



Die beiden auf verschiedenen Wegen [(52) und (41)] erhaltenen Isomeren Ic) und IIc) sind bei Raumtemperatur stabil, Ic) lagert aber bei 180-200°C, beschleunigt mit MgBr_2 als Katalysator, irreversibel in das isomere Diphosphinooxan IIc) um. Für Ia) wird keine Umlagerung zu IIa) beobachtet [244]. Für das symmetrisch gemischtsubstituierte Ib) stellt sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewichtsgemisch mit IIb) von 9:1 ein. Temperaturerhöhung vermehrt den Anteil an IIb), die Isomeren können destillativ getrennt werden [250]. Offensichtlich belasten raumerfüllende Gruppen die PPO-Struktur stärker als die POP-Struktur.

2.5.1.2. Umlagerungen für Y = S

Für Y = S ist gegenüber Y = O zwar der π -Anteil der P=Y-Bindung geringer, ebenso aber der Energieinhalt der P-Y-Bindung, so daß aufgrund des größeren Energiegefälles (Δ in Tab.8) das diskutierte Isomeriegleichgewicht $\text{P}=\text{P}=\text{Y} \rightleftharpoons \text{P}-\text{Y}-\text{P}$ hier noch stärker auf der linken Seite liegen sollte. Insgesamt ist weniger Beobachtungsmaterial vorhanden, doch ausreichend, um die Markierungspunkte in Analogie zu Y = O zu berühren, zuerst die den elektronischen Ein-

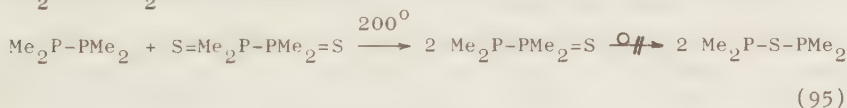
fluß der Reste R betreffenden.

Tab.8: Mittlere Bindungsenergien [389] in kcal/mol, angewandt auf die Strukturen P-P=Y und P-Y-P

	P-P	P-Y	P=Y ^a	P-P=Y	P-Y-P	Δ
Y = O	50	86	144	194	172	22
S	50	55	91	141	110	31

^a Mittelwert aus $\text{Bu}_3\text{P}=\text{Y}$ und $(\text{EtO})_3\text{P}=\text{Y}$

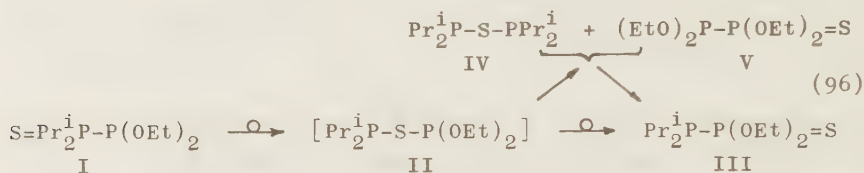
Mit stark elektronegativen Substituenten (F, CF_3) findet sich analog zu $\text{Y} = \text{O}$ die PSP-Struktur, mit dem wenig elektronegativen Iod die PPS-Struktur (Gleiches gilt für die entsprechenden Se-Verbindungen). Das Diphosphinosulfan $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ ist wieder strukturstabil bis 200°C [60,75], das im Gegensatz zur analogen O-Verbindung aus dem Chlorphosphin und Schwefelwasserstoff mit Hilfsbase darstellbare $\text{MeCF}_3\text{P}-\text{S}-\text{PCF}_3\text{Me}$ dagegen zerfällt schon bei Raumtemperatur gemäß (80) [152]. Eine Umkehr dieser Zersetzungsreaktion (80) ist die Darstellung des auf verschiedenen Wegen zugänglichen Biphosphinmonosulfids $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$ durch Dismutierung nach (95) [46,66]. Bemerkenswert ist die nötige hohe Reaktionstemperatur, das Diphosphinosulfan $\text{Me}_2\text{P}-\text{S}-\text{PMe}_2$ tritt nicht auf.*



Von der Tetraphenylverbindung $\text{Ph}_4\text{P}_2\text{S}_2$ sind beide Isomere bekannt, dargestellt auf verschiedenen Wegen. Ihre Umwandelbarkeit ist nicht untersucht, ihre Strukturen sind ungenügend gesichert. Nachdem jüngst festgestellt worden ist, daß entgegen einer früheren Literaturangabe [35] nach (43) kein Thiodiphosphit $(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{OEt})_2$ zu erhalten ist und sich das erhaltene Biphosphinmonosulfid $(\text{EtO})_2\text{P}-\text{P}(\text{OEt})_2=\text{S}$ auch bei Temperaturbelastung nicht dazu isomerisiert [251], bleiben Diphosphinosulfane auf stärkst elektronegative Reste R beschränkt.

* Anmerkung: s.S.93

Beachtung verdient das Isomerisierungsverhalten (96) der nach (43) unabhängig voneinander dargestellten, unsymmetrischen Biphosphinmonosulfide I und III [253].



In Analogie zu den Monoxiden in (88) läßt sich I irreversibel in III umlagern, jedoch erst unter härteren Bedingungen als dort (bei den Oxoverbindungen ist I schon bei Raumtemperatur instabil). Das intermediäre II, bei den Oxoverbindungen etwas stabiler als I und dort während der Umlagerung von I zu III nachgewiesen und auch gezielt dargestellt [255], wird hier nicht beobachtet. Lediglich seine Zerfallsprodukte IV und V (ihre Strukturen sind jeweils isomer zu denen der entsprechenden Oxoverbindungen!) lassen sich feststellen, die auch hier untereinander zum stabilen III weiterreagieren.

Für die Thioverbindungen ist II im Unterschied zu den Sauerstoffanalogen offenbar wesentlich instabiler. Seine gezielte Synthese bei tiefer Temperatur gemäß (43) ist nicht speziell versucht worden. Daß es aber während dieser zu (41) analogen Synthese wohl gar nicht auftritt, erhellt der Umstand, daß in (43) aus $(\text{Pr}_2^{\text{i}}\text{PS})\text{H}$ plus $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ das weniger stabile I erhalten wird und nicht das stabile III wie in (89) bei den Oxoverbindungen.

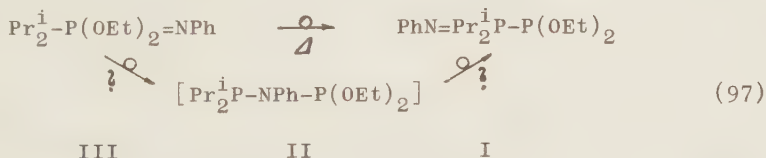
Der sterische Einfluß der Reste R auf die Lage des Isomeriegleichgewichts ist wie bei Y = O jüngst geklärt worden [250]. In (52) wird für R = Bu erwartungsgemäß nur das Biphosphinmonosulfid I erhalten, für R = Bu^t dagegen entgegen der Erwartung nur das Diphosphinosulfan II, dessen Entstehung damit thermodynamisch bedingt ist. Für R = Prⁱ entstehen in den unterschiedlich angelegten Reaktionen (43) und (52) bei -78°C unter kinetischer Kontrolle Gemische der beiden Isomeren I und II in unterschiedlicher Zusammensetzung (20:80 bzw. 95:5), die sich bei Raumtemperatur auf das thermodynamische Gleichgewichtsverhältnis I:II = 40:60 ein-

pendeln. Im Gegensatz dazu ist das Monoxid für $R = Pr^i$ noch strukturstabil (s.S.77). Demnach führt bei den Biphosphinmonosulfiden ein Ansteigen der räumlichen Behinderung rascher zu einer Destabilisierung der PP-Struktur entsprechend der größeren Raumerfüllung des Schwefelliganden.

2.5.1.3 Umlagerungen für $Y = NZ, PZ, CZ_2$

Alle bekannten Vertreter mit $Y = NH, NAlk$ haben unabhängig von der Natur der Phosphorsubstituenten PNP-Struktur und lagern auch bei Temperaturbelastung nicht um. Nur mit Acylresten oder allgemein -M-Substituenten am Stickstoff wird die Biphosphinmonimidstruktur stabil (auch das Prototropiegleichgewicht (S.50) wird weit mehr durch Z als durch R bestimmt). Immerhin werden für $Z = Ar$ in (54) primär (als Produkt der kinetischen Kontrolle) Biphosphinmonimide erhalten, die dann wegen der Raumerfüllung der Pr^i -Reste in die Isomeren umlagern (experimentelle Angaben fehlen) [254].

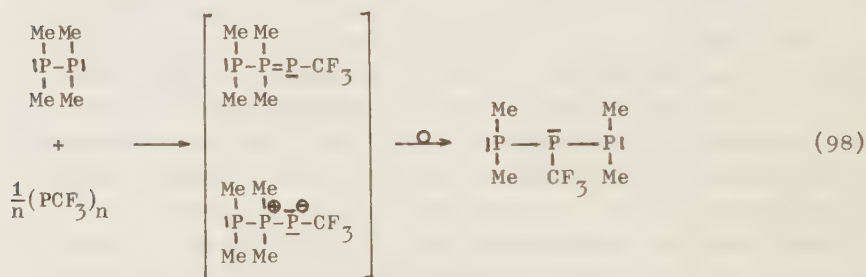
Tetraalkoxybiphosphinmonimide $(RO)_2P-P(OR)_2=NZ$ mit $Z = Ar, Ac$ sind noch unbekannt. Der Versuch ihrer Darstellung und die Untersuchung ihrer Stabilität wären von Interesse, nachdem für unsymmetrische Biphosphinmonimide jüngst die Umlagerung (97) festgestellt wurde [254].



I und III können nach (45) dargestellt werden, III lagert sich aber bei Aufbewahrung sehr langsam, beim Erhitzen auf 150° in einigen Stunden irreversibel in I um. Ob das Diphosphinoamin dabei als mögliche Zwischenstufe auftritt, ist nicht berichtet. Bemerkenswert ist, daß die Umlagerung (97) gegenüber den Sauerstoff- bzw. Schwefelanalogen in (88) bzw. (96) in umgekehrter Richtung verläuft. Für die Stabilisierung gelten damit andere Kriterien als die dort angegebenen.

Die durch Staudinger-Reaktion erhaltenen Biphosphinmonimide $R_2P-PR_2=N-SiMe_3$ [203] sind wahrscheinlich nur metastabil, da von der Me_3Si -Gruppe kaum genügend stabilisierende Wirkung ausgehen dürfte. Ihre thermische Isomerisierung wurde aber nicht untersucht, ebenso wenig die der unsymmetrischen Biphosphinmonimide $Me_2P-PPh_2=N-P(S)Me_2$ [229] analog (92).

Für $Y = PZ$ veranstaltete A.H.Cowley das entscheidende Experiment [110]. Basifizierende Reste R und ein acidifizierender Rest Z sollten am ehesten die Biphosphinphosphinidstruktur stabilisieren.



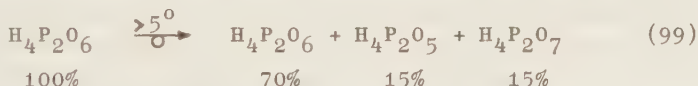
Sie ist bestimmt bei der "Phosphinidenanlagerung" an Tetramethylbiphosphin in (98) das Primärprodukt analog dem von A.B.Burg und A.W.Mahler gefundenen $Me_3P^{\oplus}-PCF_3^{\ominus}$ [37] (s.Anh., S.160). Da sich diese Addukte aber sicher nur in untergeordnetem Maße durch Ausbildung einer π -Bindung stabilisieren können, bleibt im vorliegenden Beispiel als Ausweg nur die Isomerisierung zum Triphosphin. Mit Me_4As_2 und Me_2S_2 erhält man analoge Resultate, nicht jedoch mit Me_4N_2 [139,396]. Interessant wäre in diesem Zusammenhang eine Umsetzung analog (5) mit Me_2P-PMe_2 als tert.Phosphin.

Auch bei der Darstellung von Verbindungen mit $Y = CZ_2$ wurden Reste R am Phosphor eingesetzt, für die Umlagerungen im Fall $Y = O, S, NZ$ beobachtet worden waren. Von der Anlage der Reaktion (56) her durften in Analogie zu $Y = O, S, NZ$ auch primär Biphosphinmonomethylene erwartet werden, doch leider erwies sich der -M-Effekt einer Carboalkoxygruppe als zu schwach, die PP-Verknüpfung herbeizuführen bzw. zu stabilisieren. Es wurden nur die isomeren Diphosphinmethane erhalten.

2.5.2. Umlagerungen für $X = R_2^1PY^I$

Bei der Fülle des Materials in Tab.4 ist vergleichsweise minimal über Isomerisierungsvorgänge der darin enthaltenen Verbindungen bekannt. Man darf ähnliche Stabilitätsverhältnisse wie in Tab.3 annehmen, was die Wirkung der Reste R am Phosphor anbelangt.

1959 beschrieben H.Remy und H.Falius die erste Umlagerung einer PP-Verbindung [32a] überhaupt und klärten eine unvollständige Beobachtung P.Nylens aus dem Jahre 1936 [397]. Sie stellten fest, daß sich wasserfreie Diphosphor(IV,IV)-säure (Hypophosphorsäure) beim Stehen über 5°C in einigen Tagen zu 70% in ihr Isomeres umlagert und zu 30% "disproportioniert". Erhöhte Temperatur beschleunigt die Umlagerung, unter 5°C ist die Diphosphor(IV,IV)-säure offenbar metastabil (vgl. hierzu auch [28]).



Ob Umlagerung und Dismutierung in (99) über den gleichen Mechanismus zusammenhängen, bleibt von den Autoren unbeantwortet, ist jedoch wahrscheinlich, da alle aufgefundenen Produkte eine POP-Brücke aufweisen, die in der Ausgangsverbindung nicht vorhanden ist [vgl. (88) u. (96)].

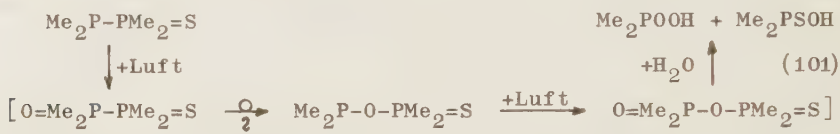
Die thermische Umlagerung der Ester der Hypophosphorsäure, die beständiger sind als die freie Säure, berichteten dann 1965 J.Michalski und Mitarb. [86]. Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukt in [100] sinken mit zunehmender Länge der Estergruppen und verlängerter Reaktionsdauer von R = . 84% zu R = Bu 37%.



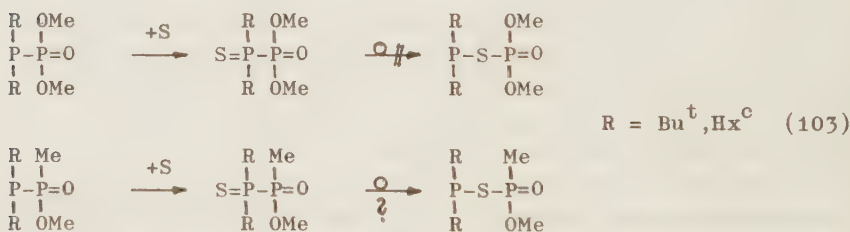
Bemerkenswert ist die hohe Reaktionstemperatur. Sie kennzeichnet die hohe kinetische Stabilität der Tetraalkoxybiphosphindioxide im Vergleich zu den Monoxiden [vgl. (87), S.74].

Diese Beobachtung dürfte sich für alle zweifachoxidierten Biphosphine verallgemeinern lassen und erklären, warum für sie kaum Isomerisierungen beobachtet werden.

Älteren Datums ist der Versuch L.Maiers zur Darstellung von $O=Me_2P-PMe_2=S$ [46]. Er fand nicht das Gewünschte, sondern die Hydrolyseprodukte Me_2PO_2H und Me_2PSOH . Er vermutete zwischen Erst- und Zweitoxidation gemäß (101) eine Umlagerung*.



Eine ähnliche Vermutung äußern K.M.Abraham und J.R.v.Wazer [220]. Sie meinen bei der S-Addition an unterschiedlich substituierte Biphosphinmonoxide gemäß (103) Strukturisomere in Abhängigkeit von den Substituenten erhalten zu haben (trotz S-Überschusses war aber immer nur 1 Mol Schwefel addiert worden!). Die Autoren sind sich der Deutung ihrer NMR-Befunde selbst nicht ganz sicher.



Ebenso unsicher ist der Bericht Marianne Baudlers bei der zweifachen S-Addition an ein Biphosphin in (104) ein Gemisch der beiden Strukturisomeren erhalten zu haben (genaue Angaben liegen nicht vor) [204]. Außerdem bleibt unklar, ob bereits das Monosulfid oder erst das Disulfid umlagert.

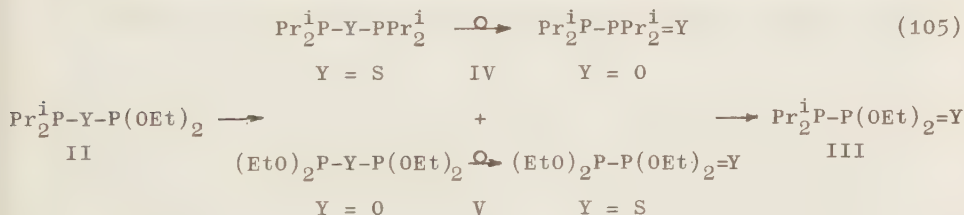
* Anmerkung: s.S.93



Der sterische Faktor, der bei den einfachoxidierten Biphosphinen in einigen Fällen zu einer Isomerisierung führte (vgl.S. 78 und 80), ist bei zweifachoxidierten offenbar ohne Wirkung, denn für Biphosphindisulfide $\text{S}=\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2=\text{S}$ mit $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Bu}^t$ wird keine Isomerisierung beobachtet.

2.5.3. Dismutierungen

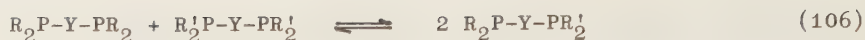
Eine besondere Art von Gerüstumlagerungen sind die Dismutierungen, hier die Bildung zweier gleiche Reste R bzw. R' tragender oxidierten Biphosphine oder Y-verbrückter Diphosphorverbindungen aus ungleich substituierten Vorstufen und umgekehrt. In einigen Fällen sind die Dismutierungsprodukte selbst instabil. Ihre Isomerisierung kennzeichnet ihre thermodynamische Stabilität.



So sollten in (105) aus II primär IV und V mit PYP-Struktur entstehen; tatsächlich haben aber IV für $\text{Y} = \text{O}$ und V für $\text{Y} = \text{S}$ die isomere PPY-Struktur. Aus den verschiedenen strukturierten IV und V wird dann das in beiden Fällen gleich strukturierte III erhalten [vgl.(88) u. (96) u.Text]. In (93) laufen ähnliche Vorgänge ab.

Neben den erwähnten Dismutierungen in (79c), (80), (88), (92), (93), (95)*, (96) und (99) werden solche noch bei stark elektro-negativ substituierten P-Verbindungen beobachtet [189]:

* Anmerkung: s.S.96



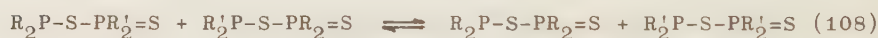
R = CF₃, R' = F, Y = O, S, NMe (s. Text)

Für Y = O stellt sich in (106) von beiden Seiten aus ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein. Auch für Y = S wird ein Austausch von links nach rechts beobachtet, das erhaltene Diphosphinosulfan ist aber instabil. Für Y = NMe wird trotz Temperaturerhöhung bis 150°C kein Austausch festgestellt. Dagegen findet ein solcher für Y = NMe in (107) [299] statt:

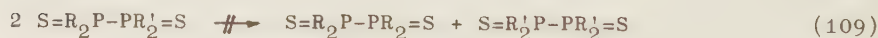
(107)



Für alle diese Dismutierungen erweist sich die Anwesenheit eines P^{III}-Atoms als notwendig [vgl. die Dismutierung (6) von Biphosphinen]. So wird für die Thioanhydride in (108) von beiden Seiten aus ein temperaturabhängiges Gleichgewicht festgestellt [207], während die unsymmetrischen isomeren Biphosphin-disulfide in (109) sich keineswegs symmetrisieren [82].



R = F, R' = CF₃



R = Et Ph Ph

R' = Hx^C Et Hx^C

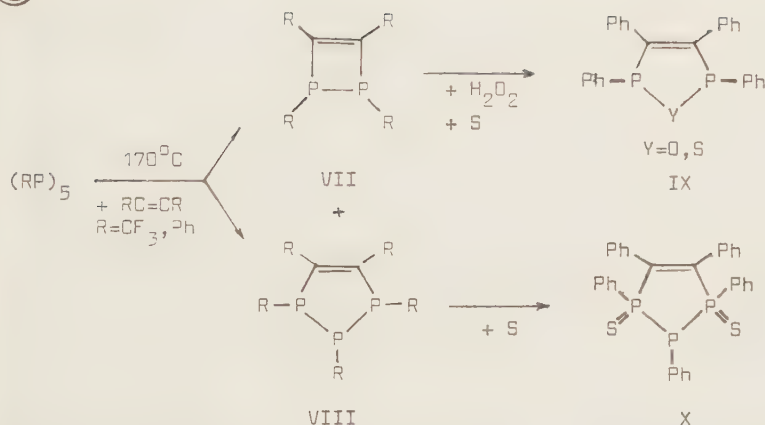
3. 1,2-Isomerie und Struktur in PP-Ring- und PP-Käfigverbindungen

In der Einführung zu dieser Arbeit war für PP-Verbindungen die Diskussion auf Hantelmoleküle beschränkt worden. Nach Aussonderung derjenigen mit P-Atomen ungewöhnlicher Koordinationszahl (vgl. A 2.) war an den übriggebliebenen einfach- oder zweifach-oxidierten Biphosphinen deren Struktur in Abhängigkeit von den P-ständigen Substituenten R und Y im Hinblick auf die hierzu isomeren Y-verbrückten Diphosphorverbindungen diskutiert worden (vgl. B 2.). Offen ist jetzt noch die Frage, ob die Struktur von PP-Ring- und PP-Käfigverbindungen ebenfalls von der Natur der Reste R und Y abhängt. Und wie verhalten sich diese Ringe und Käfige bei weiterer Oxidation: erhöht der Phosphor seine Koordinationszahl, oder wird das Y-Atom in die PP-Bindung eingeschoben? Anhand einiger Reaktionsschemata, die die vorhandene Literatur zu diesem Aspekt weitgehend erfassen, lassen sich die Fragen vielleicht am schnellsten beantworten.

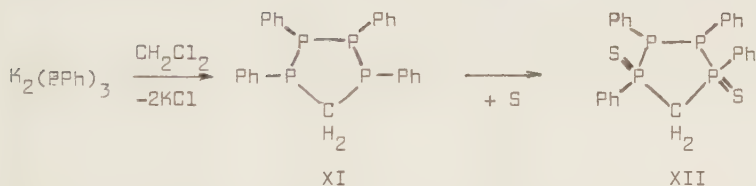
Die Bildung von I in Reaktionsschema (1) bei der Schwefelung von $(\text{CF}_3\text{P})_4$ ließe sich im Sinne der diskutierten 1,2-Isomerie verstehen, indem ein denkbares exocyclisches Monosulfid des Tetraphosphetans wegen der stark elektronenziehenden CF_3 -Gruppen nach I umlagert. Erstaunlicher ist schon die Entstehung von I mit vier CF_3P -Einheiten bei Schwefelung des $(\text{CF}_3\text{P})_5$. Die Auswertung der Spektren der Schwefelungsreaktion gibt zudem Hinweise auf die gleichzeitige Bildung des wenig stabilen und deshalb nicht gefaßten II, in dem bereits zwei CF_3P -Einheiten des Pentaphospholans gegen Schwefel ersetzt sind. Das Grundgerüst von II findet sich dann wieder im schwefelreicheren und stabilen III, das man aus den Cyclophosphinen oder I mit S-Überschuß darstellen kann. Trotz S-Überschuß und hoher Temperatur wird kein Sechsring $(\text{F}_3\text{CPS}_2)_3$ erhalten.

Hinsichtlich der speziellen Stabilität von I und III denken A.B. Burg und Mitarb. an eine Delokalisierung freier Elektronenpaare über den Ring in Form von π -Bindungsanteilen unter Benutzung der 3d-Orbitale. Bei Sauerstoff oder Stickstoff kann wegen ihrer Zu-

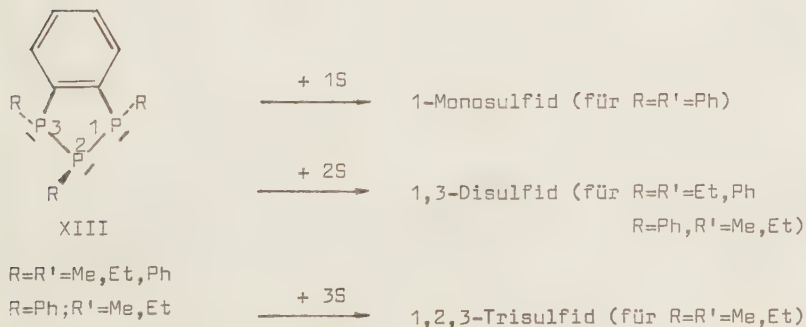
3



Lit. 339,404

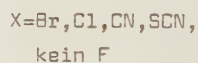
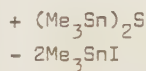
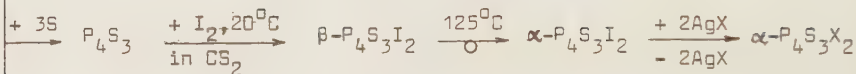
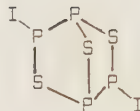
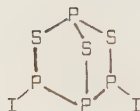


Lit.: 405-407



Lit.: 408

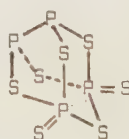
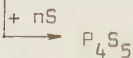
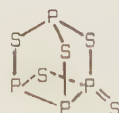
4



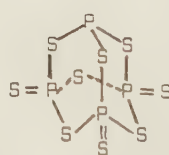
$\beta-P_4S_4$



$\alpha-P_4S_4$



P_4S_7



P_4S_9

gehörigkeit zur 1.Achterperiode des PSE das Energieniveau der 3d-Orbitale nicht erreicht werden: I, II oder III entsprechende O- oder NR-Verbindungen werden auch nicht erhalten.

Für die Phenylverbindungen in Reaktionsschema (2) wurden mannigfache Entsprechungen zu (1) aufgedeckt, obwohl sich der elektronische Einfluß einer Phenylgruppe von der einer Trifluormethylgruppe wesentlich unterscheidet. Für IV und VI wurden zahlreiche Darstellungswege gefunden, auch solche, die durchaus andere oder isomere Produkte hätten erwarten lassen. IV und VI sind strukturell gut gesichert. Das II entsprechende V ist nur als Se-Verbindung bekannt.

Die Schwefelung der Cyclopolyphosphine ist nach M.Baudler und Mitarb. sicher nicht als eine einfache "Anlagerung" des Schwefels zu verstehen. Beim nukleophilen Angriff des Phosphins auf den Schwefel unter Öffnung des S_8 -Ringes dürfte gleichzeitig oder unmittelbar anschließend auch der P_5 -Ring geöffnet werden. Cyclisierungen und Umlagerungen ergeben dann die stabilen Produkte.

Die aufgefundenen Produkte in den Reaktionsschemata (1) und (2) haben alle die Grundstruktur von Thia- bzw. Selenaphospholanen. Offenbar muß zuerst ein Fünfring gebildet werden, bevor exocyclische Stellung der Y-Atome am Phosphor möglich ist. Die Ergebnisse aus Reaktionsschema (3) sprechen dafür. Bei Oxidation des Diphosphetens VII wird das Y-Atom in den Vierring unter Bildung des Fünfrings VIII eingebaut, während der Fünfring IX exocyclisch zu X geschwefelt wird. Die gleiche Beobachtung wird bei der Bildung des fünfgliedrigen Carbatetraphospholans XI und dessen Schwefelung zu XII gemacht. Zahl und Ort der exocyclischen S-Anlagerungen bestimmen sich dann nach sterischen Bedingungen, ersichtlich an XIII. Eine einzelne PP-Einheit in Fünf- oder Sechsringen wird ganz "normal" wie acyclische Biprophine zu Disulfiden geschwefelt [83,99,337].

Der in (1) und (2) auftretende P_3S_2 -Ring dominiert als Strukturelement auch bei den Phosphorsulfiden in Reaktionsschema (4).

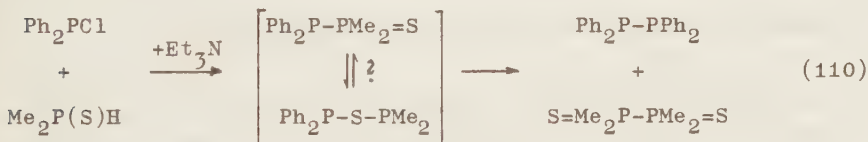
Sein Bestehen wird solange als möglich aufrechterhalten [414]. Nachfolgende Erweiterung des Fünfrings zum Sechsring unter Schwefeleinbau und anschließende exocyclische Schwefelung eines P-gebundenen P^{III} -Atoms des Sechsrings sind erst sekundär strukturbestimmend. Bildung und Struktur der noch unbekannten Phosphorsulfide P_4S_6 und P_4S_8 lassen sich geradezu voraussehen. Bei den binären P-Verbindungen P_mY_n mit $Y = O, NR$ wird der Fünfring nicht beobachtet, nur der Sechsring; sie sind auch erst ab $m = 4$, $n = 6$ bekannt. Daß der Fünfring ein besonderes Strukturmerkmal P-P-Bindungen enthaltender Phosphorkäfige ist, zeigt auch der Vergleich der Verbindungen P_4S_3 [413b], $P_7(SiMe_3)_3$ [415] und Na_3P_7 [416]: sie sind isoster und isomorph.

Im ganzen gesehen wird aus den Reaktionsschemata ① bis ④ deutlich, daß bei den darin gezeigten ring- und käfigförmigen Polyphosphorverbindungen die Ringgröße strukturbestimmend und die Diskussion der 1,2-Verschiebung in Abhängigkeit von den Substituenten R und Y am P-Atom gegenstandslos ist.

Anmerkung zu Seiten 49, 79 und 83

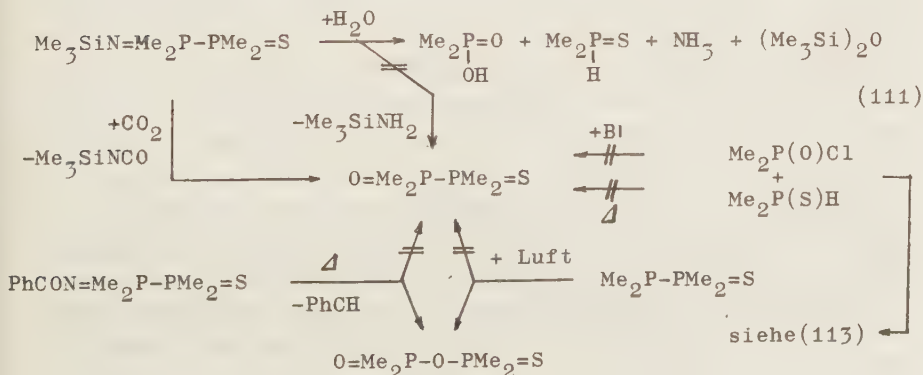
$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ ergibt mit Me_2PCl und Et_3N bei Raumtemperatur nur das thermodynamisch stabile Biphosphinmonosulfid $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$. Als Folgeprodukt kann bei ungenügendem Sauerstoffausschluß in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionsmischung das neuerdings bekanntgewordene Biphosphinoxidsulfid $\text{O}=\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$ (vgl. unten und Tab.9) [249] beobachtet werden (Versuch 1).

Das unsymmetrische $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$ bzw. sein Isomeres $\text{Ph}_2\text{P}-\text{S}-\text{PMe}_2$ wird durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ mit Ph_2PCl und Et_3N bei Raumtemperatur nicht erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich nur die bekannten Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ und $\text{S}=\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$ isolieren, deren Entstehung man sich in Analogie zu (80) und Umkehrung von (95) durch Dismutierung nach (110) vorstellen kann (Versuch 2). O-Analoga der Art $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PAlk}_2=\text{O}$ ($\text{Alk} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{Hx}^c$) sind als stabil bekannt [242].



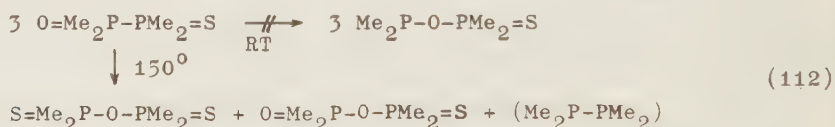
Anmerkung zu Seiten 61 und 84

Hier seien gesammelt einige Anmerkungen über Darstellungsversuche des Tetramethylbiphosphinoxidsulfids $\text{O}=\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{S}$ gemacht. Sie sind zusammengefaßt im Reaktionsschema (111).



Ohne Erfolg wurden versucht die Oxidation des $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$ mit Luftsauerstoff (vgl. jedoch oben) [46] die Hydrolyse ($\text{Z} = \text{SiMe}_3$) [203] oder thermische Zersetzung ($\text{Z} = \text{COPh}$) [229] von Biphosphinimidsulfiden $\text{ZN}=\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$, sowie die Synthese aus $\text{Me}_2\text{P(S)H}$ und $\text{Me}_2\text{P(O)Cl}$ mit und ohne Basenzusatz, wie unten beschrieben. Erst 1977 konnten R.Appel und R.Milker die gesuchte Verbindung vorstellen, gewonnen durch Sauerstoff-Imid-Austausch mittels CO_2 am Biphosphinimidsulfid [249].

Das Biphosphinoxidsulfid isomerisiert sich bei Raumtemperatur nicht, wie früher [46] vermutet, zersetzt sich aber beim Erhitzen rasch gemäß (112). Die PP-Bindung ist spaltbar, über gezielte O_2 -Einwirkung wird jedoch nichts berichtet.



Bei der Reaktion $\text{Me}_2\text{P(S)H}$ plus $\text{Me}_2\text{P(O)Cl}$ und Pyridin oder Triethylamin wird bei 35°C nur teilweiser Umsatz erreicht. Neben Ausgangsverbindungen finden sich in den NMR-Spektren die bekannten Verbindungen $\text{Me}_2\text{P(S)Cl}$, $\text{O}=\text{Me}_2\text{P-O-PMe}_2=\text{S}$ [417] und $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$ (Versuche 3 und 4). Bei 80° Reaktionstemperatur besteht das Reaktionsgemisch nach ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren nur noch aus $\text{O}=\text{Me}_2\text{P-O-PMe}_2=\text{S}$, $\text{O}=\text{Me}_2\text{P-O-PMe}_2=\text{O}$ und $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$ im Mengenverhältnis von etwa 2:1:1 (Versuch 5). Offenbar laufen hier eine Austauschreaktion der Reaktanden und verschiedene Kondensationsreaktionen nebeneinander ab. Das $\text{O}=\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$ wird nicht gefunden.

Ebensowenig wird es beim Zusammenschmelzen von $\text{Me}_2\text{P(S)H}$ und $\text{Me}_2\text{P(O)Cl}$ bei 100° (ohne Hilfsbase) gebildet. Bei dieser Reaktion entweichen Me_2PH und HCl aus dem Reaktionsgemisch und $[\text{Me}_2\text{PH}_2]\text{Cl}$ [312,418] scheidet sich als Sublimat ab. Im Reaktionsgefäß finden sich noch $\text{O}=\text{Me}_2\text{P-O-PMe}_2=\text{S}$ und $\text{Me}_2\text{P(S)Cl}$ im Verhältnis 1:1 (Versuch 6). Das komplexe Reaktionsgeschehen läßt sich folgerichtig und vollständig gemäß (113) erklären: a) Austauschreaktion der Reaktanden, b) Zersetzungsreaktion des $\text{Me}_2\text{P(O)H}$ [313,419,420] und Abreaktionen der Zwischenprodukte.

Tabelle 9: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten^a des Biphosphins $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ und seiner Derivate $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{Y}$ und $\text{Y}=\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2=\text{Y}$
A B A B

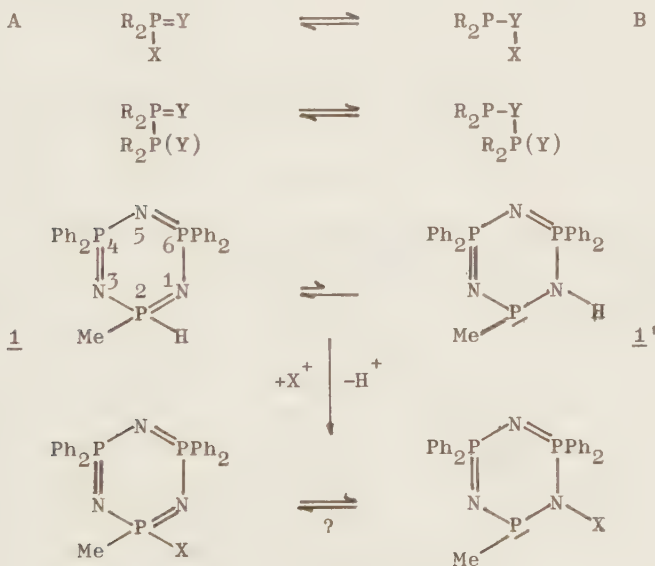
Y/Y	-/- ^b	-/0	-/NSiMe ₃ ^c	-/NTos	-/S	0/S ^d
$\delta(\text{H}-\text{Me}_\text{A})$	1.06 mc	1.26 dd	1.37 dd	1.25 dd	1.21 dd	1.84 dd
$\delta(\text{H}-\text{Me}_\text{B})$		1.57 dd	1.67 dd	1.65 dd	1.76 dd	1.93 dd
N	14.15					
$^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$	+2.90	3.4	3.8	4.2	+4.09	13.5
$^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H})$		12.0	11.8	12.2	-12.02	13.6
$^3\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$	+11.25	5.6	5.8	4.5	+5.84	6.5
$^3\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H})$		15.3	15.5	17.6	+17.61	7.0
$\delta(\text{P}_\text{A})$	-59.5		-68.0 d	-55.5 d	-62.1 d	+23.4
$\delta(\text{P}_\text{B})$			+2.9 d	+30.9 d	+37.1 d	+42.7
$^1\text{J}(\text{PP})$	-179.7		187.0	240.0	-220.0	27.0
Lit.	46,421	300	203	229	46,66	249

Y/Y	S/S ^b	Me ₃ SiN/S ^c	TosN/S	Me ₃ SiN/ NSiMe ₃ ^c	PhSO ₂ N/ NSO ₂ Ph ^f
$\delta(\text{H}-\text{Me}_\text{A})$	1.98 mc	1.34 dd	1.95 dd	1.24 mc	1.92 mc
$\delta(\text{H}-\text{Me}_\text{B})$		1.34 dd	2.05 dd		
N	5.48			6.4	13.8
$^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$	-12.74	12.0 ^e	12.9	-4.0 s	+49.1 s
$^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H})$		12.2	13.2		
$^3\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$	+7.26	5.2	7.2		
$^3\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H})$		5.4 ^e	6.4		
$\delta(\text{P}_\text{A})$	+34.7 s	+1.8 d	+24.2 d	-4.0 s	+49.1 s
$\delta(\text{P}_\text{B})$		+23.8 d	+34.8 d		
$^1\text{J}(\text{PP})$	18.7	41.0			
Lit.	41,66	203	229	203	300

Anmerkungen: ^aSolvens CH_2Cl_2 oder CDCl_3 ; ^bKopplungen berechnet; ^c $\delta(\text{H})$ in der Lit. nicht angegeben, jedoch aus den vorhandenen Angaben errechenbar; ^dEigenmessung der Kopplungen $\text{J}(\text{PH})$: 12.5, 12.6, 6.3, 6.6; ^eLiteraturwerte falsch zugeordnet, deshalb hier vertauscht; ^ferhalten aus $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2 + 2 \text{PhSO}_2\text{N}_3$

C Ergebnisse eigener Untersuchungen

In B 2 ist anhand der umfangreichen Literatur besprochen worden, welche Faktoren das Auftreten der Isomeren A oder B der Verbindungen $(R_2P)X$ auf den verschiedenen Wegen der Darstellung beeinflussen und wie es um deren Stabilität bestellt ist, speziell abgehandelt für $X = R_2P$ oder R_2PY . Für $Y = NZ$ war klar geworden, daß nur acidifizierende Reste Z das Isomere A stabilisieren. Die Reste R am Phosphor haben nachgeordneten Einfluß.



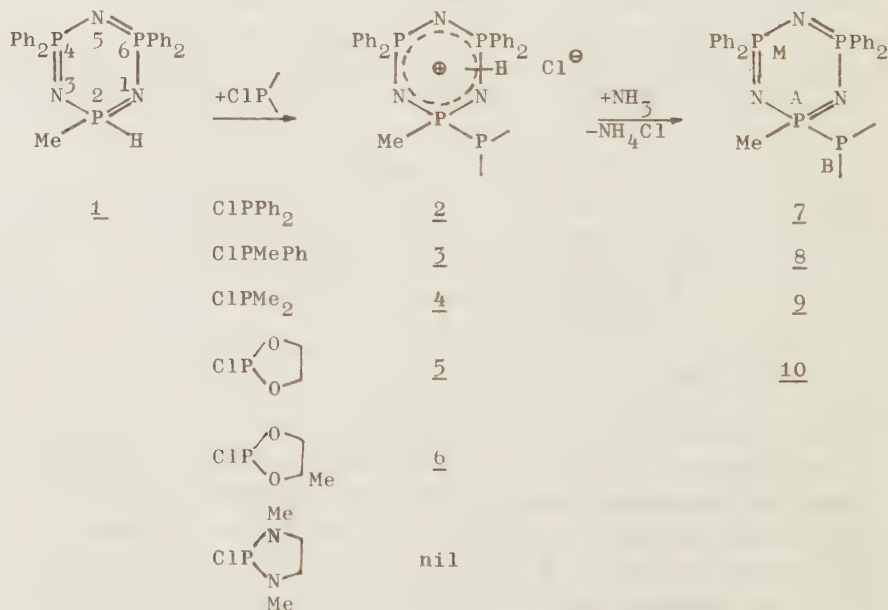
Einen Sonderfall des $(A \rightleftharpoons B)$ -Systems stellen die Hydrido-cyclo-tri(λ^5 -phosphazen)e dar; als Repräsentant dient im folgenden stets das 2-Hydrido-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclo-tri(λ^5 -phosphazen) 1, dabei kurz Hydrido-cyclophosphazen genannt. Das $(A \rightleftharpoons B)$ -System mit $Y = NZ$ in Form der Ringatome N(1) und P(2) ist zusammen mit einem Rest R in Form des Ringatoms N(3) in einen Cyclophosphazenenring eingespannt. Wie schon die Lage

des Prototropiegleichgewichtes zeigt, begünstigt dieser Einbau die Form A [365]. Gleiches gilt für die bisher bekanntgewordenen Umsetzungen von 1 mit Elektrophilen [365,422].

Im Sinne der hier behandelten Thematik wurden nun als Elektrophile vornehmlich R_2P^- und R_2PY -Gruppierungen verwendet - zusätzlich auch einige andere Elektrophile - zur Beantwortung der Frage, ob durch Substitution am N(1) oder P(2) bislang unbekannte Phosphino- oder Phosphorylcyclophosphazene zugänglich sind.

1. Umsetzungen des Hydridocyclophosphazens mit Monochlorphosphinen

1 wurde mit äquimolaren Mengen der Monochlorphosphine bei abgesenkten Temperaturen umgesetzt. Höhere Reaktionstemperaturen und Überschuß an Halogenphosphin führen zu Folgeprodukten (vgl.C.1.2, S.105). Es wurde nur eine PP-, keine PN-Verknüpfung beobachtet, ersichtlich aus den NMR-Spektren und einer Bande bei 430 cm^{-1} im IR-Spektrum von 4, die ν_{PP} zuzuordnen ist [423].



4 wurde isoliert, für 2 und 3 wurden beim Aufarbeiten Folgeprodukte erhalten. Die 2-Chlor-1.3.2-dioxaphospholane ließen sich umsetzen, nicht jedoch das 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaphospholidin trotz Variation der Reaktionsparameter*. (Versuche 10-15).

In einem gesonderten 2.Schritt wurden aus den frisch bereiteten 2-Phosphino-cyclophosphazenumchloriden mit Ammoniak die 2-Phosphino-cyclophosphazene freigesetzt. Auch hier ließen höhere Temperaturen wieder Folgereaktionen auftreten. 7 und 10 wurden isoliert, 9 nur in Form seines Schwefeladduktes 20. Pyridin war zur Freisetzung von 9 nicht geeignet, es reagierte nicht; mit Triethylamin wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten (Versuche 18-23).

1.1. NMR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphino-cyclophosphazenumchloride 2 bis 4 und 2-Phosphino-cyclophosphazene 7 bis 9 sind in Tabelle 10 zusammengefaßt**. Wie bei der Ausgangsverbindung 1 ist das ^1H -Signal der ringständigen Methylgruppe ausschließlich durch PH-Kopplungen in 12 Linien aufgespalten, die sich teilweise überlagern, so daß die Auswertung entsprechend erschwert ist [365b] (s.Abb.1). Die Signale der Phenylprotonen vom AA'BB'CX-Typ sind in charakteristischer Weise stets in einen breiteren Tieffeld- und einen schmaleren Hochfeldbereich im Intensitätsverhältnis 2:3 aufgespalten. Entsprechend der abschirmungsmindernden Wirkung des Kerns X = P und der größeren $^3J(\text{PH})$ -Kopplungen wird der Signalkomplex bei tieferem Feld den ortho-Wasserstoffen, der bei höherem Feld den meta- mit para-Wasserstoffen des Phenylrestes zugeordnet.

* Anmerkung: Im Dreidingmodell kollidieren die N-Methylgruppen des Diazaphospholidinrestes stets in irgendeiner Weise mit dem Cyclophosphazengerüst bzw. seinen Resten, so daß sterische Hinderung naheliegt.

** Anmerkung: Die NMR-Spektren von 5, 6 und 10 können wegen ihrer Komplexität nicht ausgewertet werden. Das unsubstituierte 2-Chlor-1.3.2-dioxaphospholan ergibt temperaturabhängige Spektren vom AA'BB'X-Typ [424,425], das 4-Methylderivat bildet wie sein Thiomologes [426] ein Diastereomerenpaar mit unterschiedlichen Spektren vom ABCPX₂-Typ. Der Cl/Cyclophosphazene-Austausch bewirkt zusätzlich eine weitere Aufspaltung der Signale und das Zusammenrücken der Signallagen.

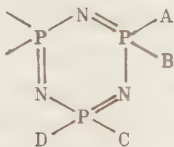
Tab. 10: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphino-cyclophosphazenumchloride und -cyclophosphazene
(in CH_2Cl_2)

	2	3	4	7	8	9	21	23
$\delta(\text{H-Me}_A)$	2.03 ddt	2.04 ddt	2.15 ddt	1.63 ddt	1.57 ddt	1.67 ddt	1.98 mc	1.92 mc
$\delta(\text{H-Me}_B)$		1.61 dd	1.11 dd		1.25 dd	0.92 dd	1.27 dt	2.22 m
$\delta(\text{H-Ph}^o)^a$	7.8 m	7.9 m	8.0 m	7.7 m	7.8 m	7.9 m	7.9 m	7.3 m
$\delta(\text{H-Ph}^m, \text{P})^a$	7.4 m	7.4 m	7.4 m	7.3 m	7.3 m	7.4 m	7.4 m	7.8 m
$\delta(\text{H-NH})$	12.5	12.0	12.1				12.6	
$^2J(\text{P}_A\text{H})$	12.5	12.2	12.0	13.2	12.8	12.3		
$^2J(\text{P}_B\text{H})$		4.8	3.5		4.0	2.9	4.0	
$^3J(\text{P}_A\text{H})$		19.2	19.1		16.0	16.7	16.5	
$^3J(\text{P}_B\text{H})$	4.4	3.0	3.2	3.6	3.8	4.8		
$^4J(\text{P}_M\text{H})$	1.0 ^b	1.4	1.2	1.7	1.9	1.8		
$\delta(\text{P}_A)$	+45.0 d	+49.2 d	+54.0 d	+34.8 d	+27.2 d	+40.2 d	+44.5 d	+36.5 d
$\delta(\text{P}_B)$	-14.6 d	-35.1 d	-50.5 d	-16.1 d	-42.5 d	-62.0 d	-57.8 t	-63.0 t
$\delta(\text{P}_M)$	+19.8	+18.8	+18.7	+11.8	+10.4	+12.6	+19.5	+12.5
$^1J(\text{P}_A\text{P}_B)$	259	250	234	190	185	178	241	215

^a Schwerpunkt des Signalkomplexes (s. Text S. 99)

^b aus der Linienbreite abgeschätzt

Die ^{31}P -NMR-Spektren sind angenähert vom ABM_2 -Typ (dies gilt exakt für ^1H -breitbandenkoppelte Spektren). Die Signale des AB-Teils zeigen jedoch nur einen schwachen Dacheffekt, so daß bei der ohnehin geringeren Auflösung der ^{31}P -NMR-Spektren die Auswertung nach 1.Ordnung genügend genau ist, bestätigt durch den Störungsfaktor $J_{\text{AB}}/|\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}| \lesssim 0.1$. Die Kopplung $J_{\text{AM}} = J_{\text{PNP}}$ wird nicht beobachtet. Sie läßt sich nach einer von E.Finer angegebenen empirischen Beziehung aus Inkrementen λ_{L} der an den miteinander koppelnden Zentren sitzenden Liganden L abschätzen [426]. λ_{L} läuft etwa parallel mit der Elektronegativität χ_{L} des Ligandatoms.



$$\chi_{\text{L}} \approx 5 \lambda_{\text{L}} - 12$$

$$J_{\text{PNP}} = (\lambda_{\text{A}} + \lambda_{\text{B}})(\lambda_{\text{C}} + \lambda_{\text{D}})$$

Für das Hydridocyclophosphazen 1 wurde $J_{\text{PNP}} \approx 0$ errechnet und beobachtet [427]. Da sich 1 und die Addukte 2-4, abgesehen von der Protonierung, nur durch den Austausch der Liganden $\text{C} = \text{H}/\text{PR}_2$ unterscheiden, die beide annähernd die gleiche Elektronegativität besitzen ($\chi_{\text{H}} = 2.20$, $\chi_{\text{P}} = 2.19$), wird auch hier $J_{\text{PNP}} \approx 0$ sein (vgl. S.127). Die Protonierung läßt die Kopplung J_{PNP} noch weiter sinken [428]. Diese Überlegung erlaubt auch die Auswertung des AM_2 -Teilspektrums nach 1.Ordnung.

Die ^{31}P -NMR-Daten der Biphosphingruppierung hängen erwartungsgemäß regelmäßig von den Substituenten der Phosphinogruppe ab [229]. Mit dem zweifachen Ph/Me-Austausch verschiebt sich hier $\delta(\text{P}_{\text{A}})$ um 9 bzw. 5,4 ppm zu tieferem und $\delta(\text{P}_{\text{B}})$ um 35,9 bzw. 45,9 ppm zu höherem Feld, die PP-Kopplung sinkt um 25 bzw. 12 Hz. Die Werte der gemischtsubstituierten Verbindung 3 liegen in etwa in der Mitte, diejenigen für 8 jedoch nur teilweise.

Die Bindung des Protons an den Stickstoff ist ersichtlich an einer breiten Bande bei $\nu 2450 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von 4, NH-Wasserstoffbrücken zuzuordnen. Die beiden möglichen Isomeren (1/3-Stellung bzw. die ringsymmetrische 5-Stellung) sollten sich anhand der NMR-Spektren unterscheiden lassen, doch zeigen

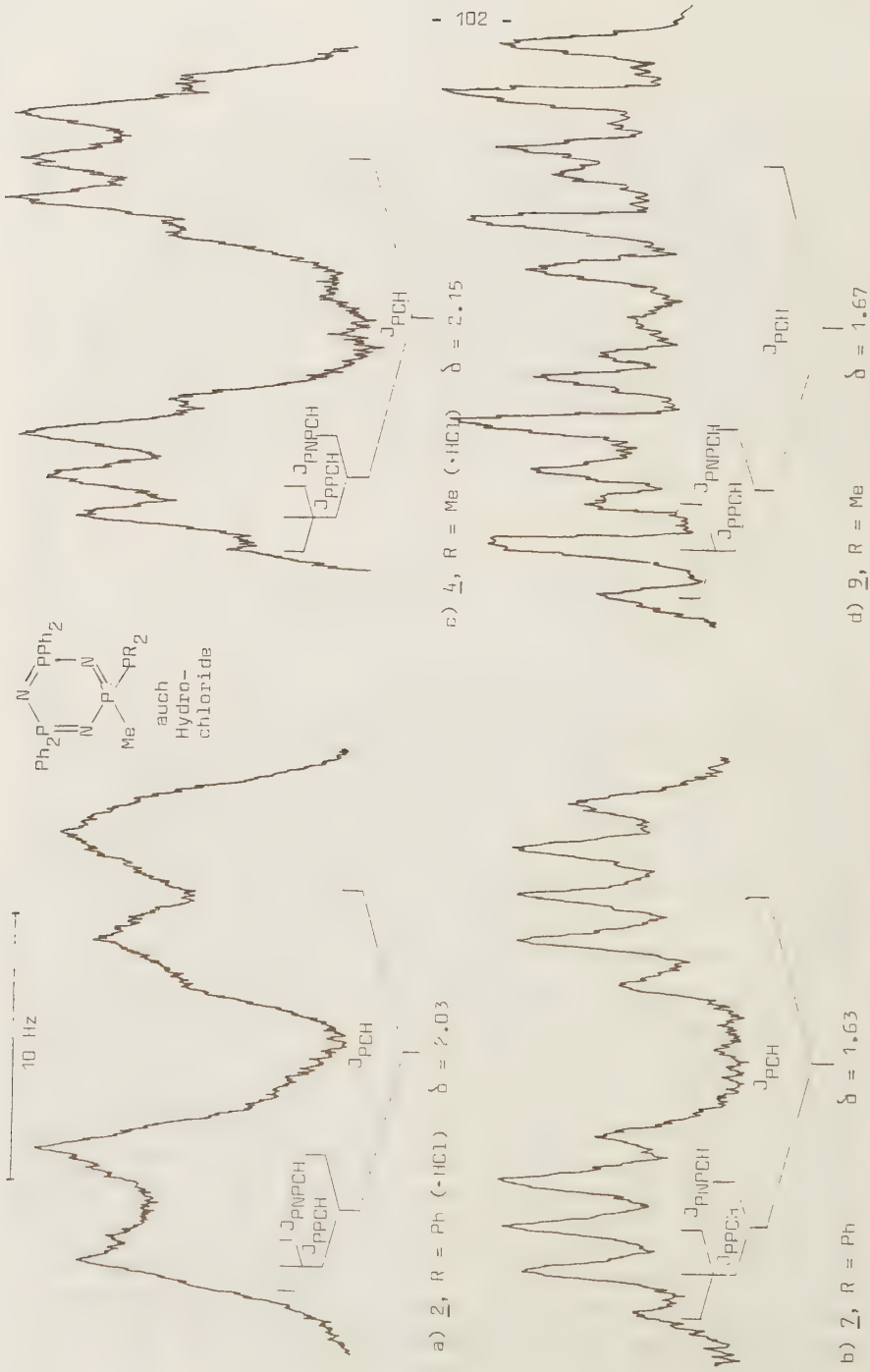
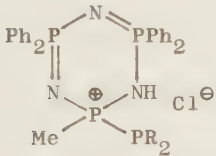
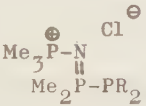
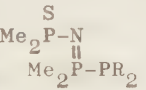
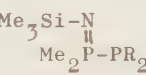
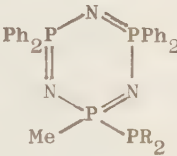


Abb. 1: ^1H -NMR-Signale der ringständigen Methylgruppe in 2-Methyl-2-phosphinocyclootriphosphazenen

diese bei $\sim 35^{\circ}\text{C}$ keinerlei Aufspaltung für das NH-Signal und Äquivalenz für P(4) und P(6). Wahrscheinlich wechselt das Proton rasch seinen Platz zwischen den sich in ihrer Basizität nur wenig unterscheidenden N-Atomen. Damit kann auch die bei allen Addukten zu beobachtende Linienverbreiterung im Signal der ringständigen Methylgruppe erklärt werden, die nach der Deprotonierung verschwindet (s. Abb. 1). Vom Einfluß der phosphorständigen Substituenten her sollte N(1) basischer sein als N(5). Er erweist sich auch bei der zweifachen Methylierung von 1 mit Methyljodid als der nukleophilere [365b), 429].

Durch die Deprotonierung wird der Cyclophosphazenenring elektronisch entlastet, erkennbar an der gegenüber den Addukten 2 bis 4 kräftigen Verschiebung aller Resonanzsignale in 7 bis 9 zu höherem Feld. Am meisten profitiert davon P_A mit mind. 10 ppm, ein Anzeichen dafür, daß in den Addukten 2 bis 4 die 1-Stellung des Protons wesentlich am Tautomeriegleichgewicht beteiligt war. Für P_M ergibt sich noch ein Abschirmungsgewinn von mind. 6 ppm. Die elektronische Entlastung wird auch an die dem Ring ferner stehenden Atome weitergegeben. Solche Feldaufverschiebungen sind auch bei der Deprotonierung anderer Cyclophosphazeneniumhalogenide festgestellt worden [362, 422, 430].

Tab. 11: Kopplungen $^1\text{J}(\text{PP})$ in Biphosphinmonimiden

					
R=Ph	259	$\sim 237^a$	225	$\sim 194^a$	190
R=Me	234	223	211	187	178
Lit.	300	216	229	203	300

zunehmende Basizität der P^V -Gruppierung des Biphosphins

^a Schätzwerte (vgl. Lit. 216 u. 229)

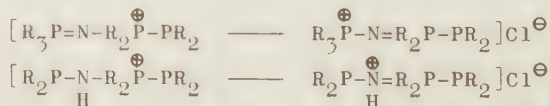
Ins Auge sticht das gegenüber den Addukten 2 bis 4 starke Absinken der Kopplung $^1J(P_A P_B)$ um 60 Hz in den freien Basen 7 bis 9. Diese Kopplung $J(P^V P^{III})$ ist ein empfindlicher Anzeiger für elektronische Veränderungen an den P-Atomen durch Substituenteneinflüsse, vor allem am P^V -Atom [229]. So liegen die $^1J(PP)$ -Werte von Biphosphinmonimiden umso höher, je stärker der N-gebundene Rest Z Elektronen abzieht (vgl.Tab.11), für 7 bis 9 sind es die bislang niedrigsten Werte überhaupt. Im Vergleich zu bekannten Biphosphinmonimiden [203,216,229] und den in Tab.2 gegebenen σ_{para} -Werten der Reste Z am Stickstoff kommt dem protonierten Cyclophosphazenenring damit eine mäßig acidifizierende Wirkung zu, der freie besitzt keine solche mehr. Da es zur Stabilisierung der Biphosphinmonimidstruktur eines ausreichenden basizitätsmindernden Einflusses von Z bedarf, dürfte die wenn auch nur begrenzte Stabilität der 2-Phosphinocyclophosphazene dem cyclischen Phosphazenenbindungssystem zuzuschreiben sein.

1.2. Eigenschaften und Reaktionen der Umsetzungsprodukte

Die 2-Phosphino-cyclophosphazeneniumchloride 2 bis 6 entspringen der allgemeinen Reaktion Phosphin plus Halogenphosphin, die zu mehr oder weniger stabilen Addukten führt [vgl.Anhang, Gl.(3)]. Diese Phosphino-phosphoniumhalogenide sind oft instabil gegen eine Rückreaktion, es sei denn die Nukleophilie des Anions X wird durch Komplexierung herabgesetzt [328-330];

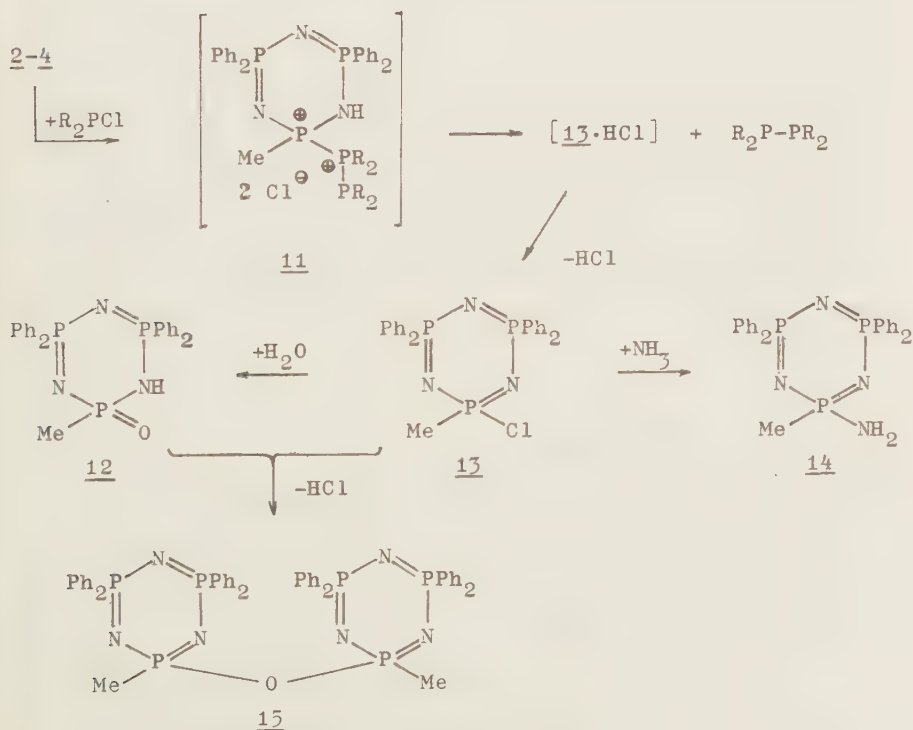


oder die Substituenten am Oniumphosphor können die Ladung übernehmen [119,216,216a].



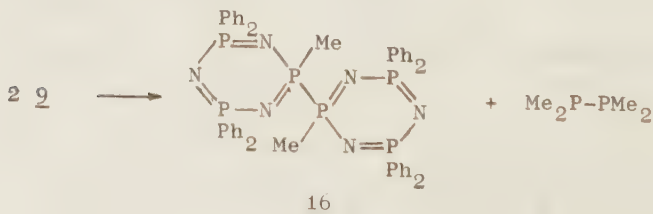
Das letztere Beispiel dieser Art [119] ist das einzige vordem bekanntgewordene für eine protonierte Verbindung [sicherlich

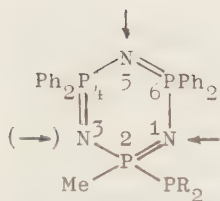
treten solche Addukte auch im Reaktionsablauf der Reaktion $(R_2PY)H$ plus $R_2'PHal$ auf, nur gibt man dabei von vornherein Hilfsbase zu, um eine Rückspaltung des Addukts zu vermeiden (vgl. B 2.1.2.)). Die hier beschriebenen Addukte sind durch die Verteilbarkeit der Ladung auf den Cyclophosphazenenring und die damit verbundene N-Basizität stabilisiert. Trotzdem kann aus den Reaktionslösungen nur das Addukt 4 unzerlegt isoliert werden. Aus Reaktionslösungen von 2 wurde nur das Folgeprodukt 13 isoliert, dessen Daten aus der Literatur [422] bekannt sind. Es erklärt sich aus einer abermaligen Phosphinierung von 2 und Spaltung des instabilen [vgl. Anhang, Gl.(7)] Biphosphonium(2+)-salzes 11 in Tetraorgano-biphosphin und das Hydrochlorid von 13, aus dem es unter Verlust von Chlorwasserstoff entsteht. Anfängliche Versuche,



2 bei höheren Temperaturen als der angegebenen darzustellen, hatten schon ganz oder teilweise zu 13 und Tetraphenylbiphosphin geführt (Versuche 15,16). Im Falle von 3 tritt 13 schon im Spektrum der Reaktionslösung auf und wurde daraus im Gemisch mit dem aus ihm durch Hydrolyse und Kondensation entstandenen bekannten Bis(cyclotriphosphazen)yloxid 15 [431] isoliert. Daß die Folgereaktion auch bei 4 eintritt, bestätigt der Versuch einer Basenfreisetzung bei höherer Temperatur: gefunden wurde dabei nur das bekannte Ammonolyseprodukt 14 [429] und Tetramethylbiphosphin (Versuch 21). Folgereaktionen der beschriebenen Art wurden schon des öfteren beobachtet, vor allem beim Arbeiten mit Diphenylchlorphosphin [218,229]. Ihr Ergebnis ist eine Redoxdisproportionierung von P^{+3} (Chlorphosphin) in P^{+2} (Biphosphin) und P^{+5} (Chlorphosphinimid).

Von den freien Cyclophosphazenenbasen ist 7 bei Raumtemperatur stabil, Erhitzen auf 150° führt zunehmend zu unkontrollierter Zersetzung (Versuch 24). Aus der Reaktionslösung von 2 wurde dagegen eine Substanz isoliert, die sich als identisch mit dem später gezielt dargestellten Biphosphazenylyl 16 (vgl. S.120) erwies. Die Zersetzung läuft in Richtung einer Symmetrisierung, das Tetramethylbiphosphin wurde in der Mutterlauge gefunden. Eine Wanderung des Phosphinorestes an das N(1)-Atom im Sinne der Isomerie wurde in beiden Fällen nicht festgestellt.





Für Reaktionen der 2-Phosphinocyclophosphazene mit Elektrophilen stehen drei Positionen zur Wahl: das exocyclische P^{III} -Atom und die N-Atome 1 (oder 3) und 5 des Phosphazenenrings. Für die 2-Phosphino-cyclophosphazeneniumchloride 2 bis 4 war

gezeigt worden, daß das Proton an den N-Atomen des Rings sitzt als den Zentren größter Basizität. Die Phosphinierung der Addukte 2 bis 4 als unerwünschte Folgereaktion bei ihrer Darstellung kennzeichnete dagegen schon den Phosphinophosphor als Ort der stärksten Nukleophilie.

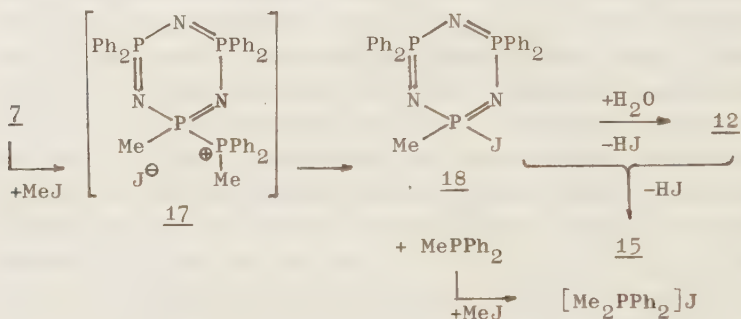
Zur aufgeworfenen Frage wurde die Methylierung von 7 untersucht. Eine N(1)-Methylierung schien dabei möglich; sie wurde bei vergleichbaren 2-Methyl- und 2-Aminocyclophosphazenen auch gefunden [429]. Die Methylierungen von 7 mit Methyljodid, äquimolar und mit Überschuß (Versuch 25) waren rasch beendet.

Im ersten Fall war nur die Hälfte von 7 verbraucht. Ansonsten waren die Spektren beider Versuche gleich und zeigten ein Substanzgemisch an. Abgesehen von den Signalen des unverbrauchten 7 beim ersten Versuch enthielten die 1H -NMR-Spektren 3 Signale:

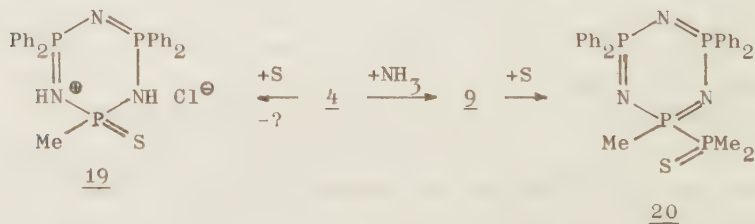
ein Dublett mittlerer Intensität ($\delta = 2.78$, $J = 14$ Hz), ein Doppeltriplett schwacher Intensität ($\delta = 2.10$, $J = 16.7$ und 2.3 Hz) und ein zentriertes Multipllett starker Intensität ($\delta = 1.43$). Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthielt ebenfalls drei Signale bei $\delta = +22.8$, $+7.7$ und $+15.6$ im ungefähren Verhältnis 1:1:2. Einige dieser Daten lassen sich den bereits bekannten Verbindungen $[Me_2PPh_2]J$ ($\delta(H) = 2.78$, $^2J(PH) = 14.0$ Hz, $\delta(P) = +22.8$) [432] und Bis(cyclootriphosphazenen)yloxid 15 ($\delta(H) = 1.43$, $N = 16.4$ Hz, $\delta(P-2) = +21.1$, $\delta(P-4,6) = +15.6$) [431] zuordnen. Letzteres wird entsprechend der Beobachtung beim 2-Chlor-cyclophosphazenen 13 ebenso glatt durch Hydrolyse und nachfolgende Kondensation aus dem noch unbekannten 2-Jod-cyclophosphazenen 18 entstanden sein, dem dann die restlichen Daten zuzuordnen wären: $\delta(H) = 2.1$, $^2J(PH) = 16.7$ Hz, $^4J(PH) = 2.3$, $\delta(P-2) = +17.7$, $\delta(P-4,6) = +15.6$ (vgl.S.127).

Als Ergebnis der Methylierung kann festgehalten werden, daß sie gleich der Phosphinierung am exocyclischen P^{III} -Atom ein-

tritt. Das entstehende Phosphoniumsalz zerfällt in das 2-Jodcyclophosphazen 18 und Methyldiphenylphosphin, die leicht ablaufenden Folgereaktionen unterliegen. Die Quaternisierung des Methyldiphenylphosphins läuft dabei schneller ab als diejenige von 7 zu 17. Die Methylierung irgendeines Cyclophosphazenenringes wurde trotz Überschuß an Methyljodid nicht beobachtet.



Die Addukte 2 bis 4 und die daraus freigesetzten 2-Phosphinocyclophosphazene 7 bis 9 sind alle oxidationsempfindlich. Zur Gewinnung eines stabilen Derivates wurde deshalb 9 unmittelbar nach seiner Freisetzung aus 4 geschwefelt. Isoliert wurde ein Produkt, das in allen Daten mit dem später auf andere Weise dargestellten 2-Thiophosphinylcyclophosphazen 20 identisch war (Versuch 27).



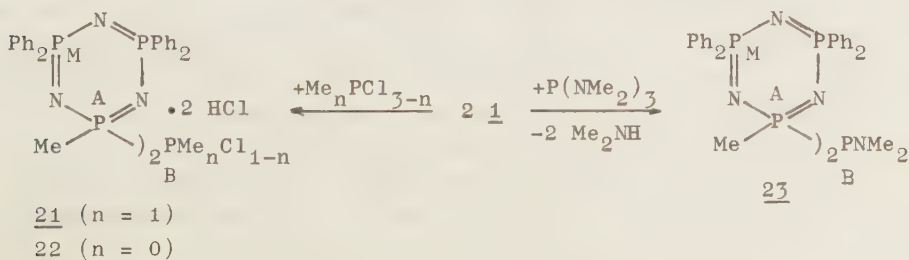
Die umgekehrte Schrittfolge, Schwefelung von 4 und Behandlung des Produktes mit Ammoniak bei $0^\circ C$ führte nicht zu 20. Im 1. Reaktionsschritt wurde ein festes Produkt der Zusammenset-

zung $C_{25}H_{25}ClN_3P_3S$ isoliert, dem man die Struktur 19 unterlegen kann. Die NMR-Spektren stehen dem nicht entgegen (Versuch 28).

2. Umsetzungen des Hydridocyclophosphazens mit $MePCl_2$, PCl_3 und $P(NMe_2)_3$

P-Dreierketten und P-Sterne sind gegenüber PP-Hantelmolekülen vergleichsweise wenige bekannt. Alle Verbindungen, in denen ein P^{III} -Atom die Brücke zwischen zwei oder drei P^V -Atomen spannt, sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Sie entstammen meist der Reaktion P^{III} -O-Alkylester plus Halogenphosphin, übertragen auf Di- und Trihalogenphosphine [114,234] (vgl. B 2.1.1 und Tab.6). Weitere Aufbaumöglichkeiten sind auch in den Reaktionen eines sek. Phosphits (mit einer Hilfsbase) [231] (vgl. B 2.1.2) und von Phosphitanionen [236] mit Halogenphosphin gegeben. Der Reaktionsablauf ist im Einzelfall meist kompliziert bis undurchsichtig.

Inwieweit das Hydrido-cyclophosphazen 1 als sek. Phosphinimid solchen Reaktionen zugänglich ist, sollte in orientierenden Versuchen getestet werden. Hierzu wurde 1 mit Methylchlorphosphin und Phosphortrichlorid im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Statt des erwarteten Monoaddukts (das bei $n = 2$ als 4 erhalten worden ist) entstehen bei $n = 1$ und vermutlich auch $n = 0$ die Bis[cyclotri(phosphazen)io-2]phosphandichloride 21 und 22, unverbrauchtes Chlorphosphin war übriggeblieben. Offenbar reagiert das Monoaddukt mit weiterem 1 schneller zu 21 bzw. 22, als es selbst aus jenem gebildet wird. Eine starke Absorptionsbande bei 2600 cm^{-1} im IR-Spektrum von 22 würde NH-Wasserstoffbrücken bestätigen (Versuche 29 und 30). Die Umsetzung von 1 mit Phosphortrisamid $P(NMe_2)_3$ lieferte ebenfalls als Produkt einer 2:1 Reak-



Tab. 12: Bekannte Verbindungen des Typs $Y=R^1R^2P-PR^3-PR^1R^2=Y$
mit ihren ^{31}P -NMR-Daten

R^1	R^2	R^3	Y	$\delta(P_A)$	$\delta(P_B)$	$^1J(PP)$	Lit.
Ph	OMe	Ph	0	+45.7 d	-45.6 t	210	114
Ph	OEt	Ph	0	+43.5 d	-45.5 t	204	114
OMe	OMe	Me	0	+34.1 d	-87.3 t	176.5	236 ^a
OEt	OEt	Me	0	+31.4 d	-84.8 t	171.8	236 ^a
OMe	OMe	Ph	0	+30.7 d	-64.2 t	168/162.3	114, 236 ^a
OEt	OEt	Ph	0	+27.9 d	-62.3 t	157/158.8	114, 236 ^a
OMe	OMe	$P(O)R^1R^2$	0	+26.0 t	-93.0 q	158	231, 234
OEt	OEt	$P(O)R^1R^2$	0	+22.9 t	-85.7 q	158	231, 234
OPr^i	OPr^i	$P(O)R^1R^2$	0	+21.8 t	-78.0 q	157	231
OBu	OBu	$P(O)R^1R^2$	0	+22.9 t	-86.3 q	159	231
$(MePh_4N_3P_3)_2PMe \cdot 2 HCl^b$				+44.5 d	-57.8 t	241	300
$(MePh_4N_3P_3)_2PNMe_2^b$				+36.5 d	-63.0 t	215	300

^a $^1J_{PP} = ^1J_{AB}$ im A_2B -System ungenau interpretiert

^b $MePh_4N_3P_3 = 2\text{-Methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri}(\lambda^5\text{-phosphazen})$

tion das kristalline Bis[cyclotri(phosphazen)yl-2]phosphan 23 (Versuch 31).

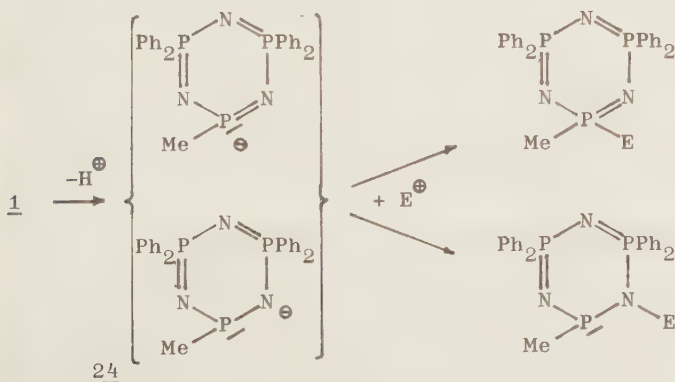
Die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von 21 und 23 (zugängliche Daten s. Tab. 10) sind kompliziert, bringen aber gerade noch soviel Information, um die Produkte als solche zu identifizieren. Da hier zwei Cyclophosphazenylreste über eine P-Brücke miteinander verknüpft sind, ergibt sich ein Spinsystem vom Typ $[M_2X_3A]_2BY_n$ ($n = 3$ bzw. 6). Die Signale der exocyclischen P_B -Atome sind trotz 1H -Breitbandentkopplung kaum noch aufzufinden, da sich im ^{31}P -NMR-Spektrum die Intensitäten $P_M : P_A : P_B$ wie 4:2:1 verhalten, die Aufspaltung der einzelnen Signale aber umgekehrt zunimmt: Singulett, Dublett, Triplett; das Mittelsignal des P_B -Triplett

hat demnach nur noch ein Achtel der Intensität des P^M -Singulets. Aus den Signalkomplexen im Methylbereich der 1H -NMR-Spektren ist kaum noch Information zu erhalten; sie erscheinen durchweg als breite, unstrukturierte Buckel, getrennt durch die Separierung N des gestrichenen Spinsystems.

3. Umsetzungen des Hydrido-cyclophosphazens mit P^V -Chloriden

Verglichen mit der großen Zahl der Umsetzungen von Verbindungen $(R_2PY)H$ mit P^{III} -Chloriden (vgl. B 2.1.2 und Übersicht 2) sind solche mit P^V -Chloriden auf einige wenige Beispiele beschränkt (vgl. B 2.2.2 und Übersicht 3). Beim Übergang von P^{III} zu P^V sinkt die Reaktivität des Phosphorreagenzes, erhöht man aber die Nukleophilie des Substrats durch Bildung seines Anions, läßt sich auch die Reaktion mit den P^V -Chloriden mühelos erreichen. Je nach Weichheitsgrad von Substrat und Reagenz gelangt man so zu zweifachoxidierten Biphosphinen bzw. ihren Isomeren entsprechend e) der Übersicht 3 (vgl. B 2.2.3.).

Auch das Hydrido-cyclophosphazen 1 läßt sich nicht mit Phosphinsäurechloriden $R_2P(Y)Cl$ zur Reaktion bringen, auch nicht bei erhöhter Temperatur und unter Zusatz von Triethylamin (Versuche 32,33). Dagegen sollte nach Deprotonierung von 1 die



Reaktionsbereitschaft wiederhergestellt sein. Die ursprüngliche Fragestellung, Reaktion mit einem Elektrophil am P(2)- oder am N(1)-Atom des Cyclophosphazens bleibt auch beim Cyclophosphazen-anion 24 erhalten.

3.1. Deprotonierung des Hydrido-cyclophosphazens

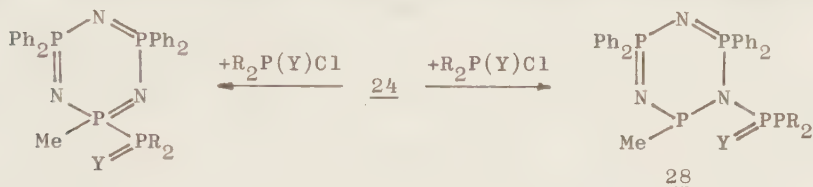
1 setzt sich mit Butyllithium zu einer in Benzol wenig löslichen, sehr luftempfindlichen und nicht genau charakterisierbaren Lithiumverbindung 24 um. Nur mit ganz frischem BuLi läßt sich ein analytisch befriedigendes Produkt erhalten (Versuch 34). Das Massenspektrum von Li-24 enthält nicht den Molekülpeak und deckt sich ansonsten mit dem von 1. Die Deprotonierung von 1 mit metallischem Kalium in Dioxan ist ebenfalls möglich. Das so bereitete K-24 eignet sich jedoch weniger für weitere Umsetzungen, weil sich Kaliummetall nur schwierig stöchiometrisch dosieren läßt, überschüssiges Kalium aber andererseits zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß gibt (Versuch 35).

Das Cyclophosphazenanion 24 dürfte am besten durch die untere Formel 24 mit dreiwertigem P(2)-Atom beschrieben werden in Analogie zu den Alkalisalzen der sek. Phosphite $(RO)_2P-O^{\ominus}Na^{\oplus}$, für die NMR-spektroskopisch die P^{III}-Struktur nachgewiesen worden ist [388]. Belegt ist dies für 24 jedoch nicht, da weder vom Niederschlag noch von der überstehenden, orangen Reaktionslösung der Li-Verbindung aussagekräftige NMR-Spektren erhalten wurden. Jedenfalls reagieren die Lösungen der "metallierten Zwischenstufe" genau so, wie es von dem Anion 24 erwartet wird. Dabei geht der in der Reaktionslösung aufgetretene Niederschlag wieder in Lösung, und die orange Farbe der Reaktionslösung verschwindet.

3.2. Umsetzungen des Anions mit Phosphinylchloriden

Die Umsetzungen des Anions Li-24 mit Phosphinylchloriden $R_2P(Y)Cl$ enden mit unterschiedlichen Ergebnissen. Mit Thio- und Imidochloriden (P-Chlorphosphinimiden) verlaufen die Reaktionen glatt unter PP-Verknüpfung. Die 2-Phosphinyl-cyclophosphazene 20, 25 und 26 werden in hoher Ausbeute und ziemlich rein gewonnen (Versuche 36-38). 20 kann auch aus dem Anion K-24 und $Me_2P(S)Cl$

zusammen mit Nebenprodukten erhalten werden, wie die NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen (Versuch 39). Eine PN-Verknüpfung zum Isomeren 28 wurde in keinem Fall beobachtet. Abgesehen



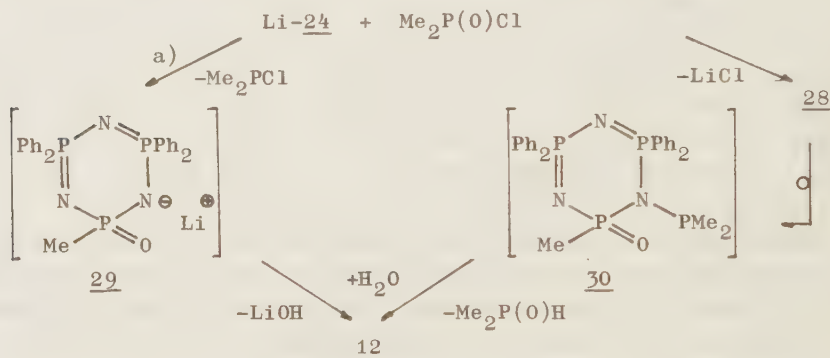
<u>20</u>	R = Me,	Y = S
<u>25</u>	Ph	S
<u>26</u>	Me	NTos
<u>27</u>	Me	O nicht erhalten

von den noch zu diskutierenden NMR-Spektren dieser Verbindungen erweist sich die angenommene Struktur auch dadurch als die richtige, indem 20 durch Schwefelung des 2-Phosphino-cyclophosphazens 9 ebenfalls erhalten worden ist (vgl. C 1.2, S.108).

Nicht dagegen gelingt die Darstellung von 27. Diese Verbindung wäre schon deshalb von Interesse, als es bis heute keine Biphosphinoxidimide $O=R_2P-PR_2=NZ$ gibt. Versuche zu deren Darstellung durch Oxygenierung von Biphosphinmonimiden analog zur gangbaren Sulfurierung [203,329,249] sind erfolglos gewesen, ebenso die partielle Hydrolyse von Biphosphindiimiden [203] oder ein partieller Sauerstoff-Imid-Austausch an diesen mittels CO_2 , durch den jüngst das langgesuchte $O=Me_2P-PMe_2=S$ zugänglich geworden ist [249]. Auch 27 ist nicht durch einfache Hydrolyse von 26 zugänglich. Letzteres ist im Gegensatz zu anderen Biphosphinimiden [203,229] gegen Wasser stabil (Versuch 41).

Das Anion $Li-24$ setzt sich zwar ebenfalls rasch mit dem Phosphinylchlorid $Me_2P(O)Cl$ um, jedoch wird statt des erwarteten 27 in hoher Ausbeute das bereits bekannte 2-Methyl-2-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazan)-3.5-dien 12 [422] erhalten (Versuch 40). Demnach ist bei der Reaktion Sauerstoff übertragen worden. Hierfür erscheinen zwei Wege denkbar: a) ein intermolekularer durch

einfache Übertragung auf das Anion 24, dessen Oxidationsprodukt 29 bei der Behandlung mit Wasser 12 ergibt, oder b) ein intramolekularer, indem das im Vergleich zu den übrigen eingesetzten Phosphinylchloriden härtere $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit dem Anion 24 am Stickstoff zu 28 ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{Y} = \text{O}$) reagiert (ev. nur in Form eines Gleichgewichts mit 27), dessen umgelagertes Isomeres 30 bei der Behandlung mit Wasser dann ebenfalls 12 ergeben sollte.



Prinzipiell und noch viel leichter sollte 24 das Thiophosphinylchlorid $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ entschwefeln. In diesem ist jedoch das P^{V} -Atom ein weiches elektrophiles Zentrum, das mit dem ebenfalls weichen P^{III} -Atom des Anions 24 unter den angewandten milden Bedingungen in kinetisch kontrollierter Reaktion 20 ergibt. Dem harten P^{V} -Zentrum im $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ist diese Reaktion verwehrt.

Für eine Methylierung von 20 sollte S-Methylierung zu erwarten sein. Tatsächlich verschwinden bei der Umsetzung mit Methyljodid im Verhältnis 1:1 in den NMR-Spektren im Verlauf einiger Tage die charakteristischen Signale von 20. Stattdessen treten im ^1H -NMR-Spektrum drei neue Multipletts auf und im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein AB-System zu erkennen. Die Daten lassen sich dem 2-(Dimethylmethylthio-phosphonio)-cyclophosphazenjodid 31 zuordnen, mangels Vergleichswerten bleiben sie jedoch mit Zweifeln behaftet (Versuch 42).

3.2.1 Spektren der 2-Phosphinyl-cyclophosphazene

Die IR-Spektren der 2-Phosphinylcyclophosphazene sind erwartungsgemäß dem von 1 ähnlich (abzüglich der durch die PH-Gruppierung in 1 hervorgerufenen Absorptionen [365]). Von den wenigen neu hinzugekommenen Absorptionen sind die beiden bei 378 cm^{-1} für 20 und 388 cm^{-1} für 26 bemerkenswert. Sie dürfen der PP-Valenzschwingung zugeordnet werden und liegen am unteren Ende des hierfür üblichen Bereichs von $510\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ [423].

Wie bei den Phosphino-Derivaten (vgl. C 1.1, S.99) sollten auch hier wieder die ^{31}P -NMR-Spektren zwischen den Alternativen klar entscheiden lassen. Nur beim Imidophosphinyl-Derivat 26 entspricht es aber der Erwartung für die Substitution am P(2)-Atom. Neben dem nicht erkennbar aufgespaltenen Signal der beiden Diphenylphosphor-Ringglieder (P_M) mit der gewohnten Verschiebung wird für die entstandene Biphosphindiimid-Gruppierung ein AB-Signal mit $J_{\text{AB}}/|\nu_\text{A} - \nu_\text{B}| = 0.5$ beobachtet (s. Abb. 2a). Der Signalteil bei niedrigerem Feld wird dabei aufgrund von Vergleichen dem Ringphosphor (P_A) zugeordnet.

Die beiden Thiophosphinyl-Derivate 20 und 25 zeigen dagegen verblüffenderweise nur zwei intensitätsgleiche ^{31}P -Singulett (s. Abb. 3a), die zunächst auf keine der möglichen Alternativen passen. Da Molekülsymmetrie, die den Spektren gerecht würde, für die Umsetzungsprodukte nicht konstruierbar ist, bleibt nur die Deutung, daß auch hier Substitution am P(2)-Atom eingetreten, für die gebildete Biphosphinimidsulfid-Gruppierung $J_{\text{AB}}/|\nu_\text{A} - \nu_\text{B}|$ aber so groß ist, daß das AB-Signal (das bei tieferem Feld liegende der beiden) zum Singulett entartet.*

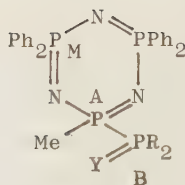
Nach Klärung der ^{31}P -NMR-Spektren lassen sich jetzt auch die ^1H -NMR-Spektren qualitativ deuten (s. Abb. 2b und 3b). Durch ihre Intensitäten sind die einzelnen Multipletts leicht den entsprechenden Methylgruppen zuzuordnen: das der Methylgruppe am Ring ist das bei tieferem Feld liegende der beiden. Bei 20 und 26

* Anmerkung: In späteren Versuchen mit Verschiebungsreagenzien ist mit Hilfe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ das ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem AB-Muster verändert und $J_{\text{AB}} \approx {}^1J_{\text{PP}} = 96.0\text{ Hz}$ ermittelt worden. Damit wird die gegebene Deutung des ^{31}P - wie auch des ^1H -NMR-Spektrums bestätigt. Eine eingehendere Darstellung dieser Versuche und Ergebnisse würde den hier gegebenen Rahmen sprengen.

sind sie X- und Y-Teilspektren von $M_2X_3ABY_6$ -Spinsystemen. Die Erwartung von jeweils 6 Linien (meist nur 4 sichtbar) für die Teilspektren - eine Fernkopplung ${}^6J_{XY}$ braucht sicherlich nicht berücksichtigt zu werden - stimmt etwa für 26, nicht mehr jedoch für 20. Die Entartung seines AB-Teilspektrums in Richtung eines A_2 -Spektrums pflanzt sich in die X- und Y-Teilspektren fort. Ihr "Triplet" unterscheidet sich jedoch von dem eines echten A_2X -Spektrums durch die größere Halbhöhenbreite der Mittelsignale. Direkte Information kann den Me-Multipletts von 20 nicht mehr entnommen werden. Einzig ihr Aussehen erlaubt noch einen gewissen Rückschluß auf die Größe der Kopplung $J_{AB} = J_{PP}$. Für den vorliegenden Grenzfall gilt $J_{AB} \gg |v_A - v_B|$, die Größenordnung ist durch ${}^1J_{PP} = 145$ Hz für 26 markiert (vgl. Anmerkung S.115). Die Multipletts der X-Teilspektren für die ringständigen Methylgruppen sind bei allen drei Verbindungen noch durch die Kopplung $J_{MX} = {}^4J_{PH}$ der Diphenylphosphor-Gruppierungen des Cyclophosphazens triplettiert (bezüglich der Überlegung $J_{MA} = J_{PNP} \approx 0$ s.S.101). Die Werte, am besten am 1.Linienpaar abgelesen, stimmen mit dem von 1, den in dieser Arbeit genannten und anderen bekannten [365b,422] gut überein.

Die erfaßbaren Daten der 1H - und ${}^{31}P$ -NMR-Spektren der 2-Phosphinylcyclophosphazene sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Beachtung verdient noch die Kopplung ${}^1J_{PP}$ für 20 und 26. Einmal überrascht ihre Größe, zum andern ist sie bei 26 die erste bekannte für ein Biphosphindiimid. Die bekannten Kopplungen ${}^1J_{PVP}$ sind in Tab. 14 angereicht. Die Zusammenstellung bestätigt sehr schön zwei zu beobachtende Trends: a) vorrangig ein Ansteigen der Kopplung mit zunehmender Elektronegativität der Liganden [433] entsprechend einer zunehmenden Positivierung der P-Atome, deutlich festzustellen bei den Oxoverbindungen, und b) untergeordnet ein Ansteigen der Kopplung mit zunehmender Raumerfüllung der Liganden [244]; dadurch wird der Bindungswinkel R-P-R geweitet und der s-Anteil in der PP-Bindung herabgesetzt, sichtbar bei den Thioverbindungen. Dieser Effekt würde auch die Größe der Kopplungen ${}^1J_{PP}$ in 20 und 26 erklären helfen, denn der $\angle NPN \approx 117^\circ$ im Cyclophosphazen weicht merklich vom Tetraederwinkel ab.

Tab.13: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphin-
ylcyclophosphazene 20, 25 und 26
(in CH_2Cl_2)



	<u>20</u> (R=Me, Y=S)	<u>25</u> (R=Ph, Y=S)	<u>26</u> (R=Me, Y=NTos)
$\delta(\text{H-Me}_\text{A})$	1.91 tmc	1.88 tmc	1.88 tmc
$\delta(\text{H-Me}_\text{B})$	1.39 mc		1.35 mc
$\delta(\text{H-Me}_\text{Tos})$			2.24 s
$\delta(\text{H-Ph}^\text{O})^\text{a}$	7.9 m	7.8 m	7.8 m
$\delta(\text{H-Ph}^\text{m}, \text{P})^\text{a}$	7.3 m	7.2 m	7.3 m
$ ^2J_{\text{AX}} + ^3J_{\text{BX}} $	5.6		6.0
$ ^2J_{\text{BY}} + ^2J_{\text{AY}} $	9.9	8.6	10.4
$^4J(\text{P}_\text{MH})$	2.1	1.9	2.0
$\delta(\text{P}_\text{A})$	+26.8 ^b	+30.0 ^b	+24.4 d
$\delta(\text{P}_\text{B})$			+17.2 d
$\delta(\text{P}_\text{M})$	+12.8	+13.4	+13.1
$^1J(\text{PP})$	96 ^c		145

^a Signalschwerpunkt

^b Schwerpunkt des AB-Systems

^c vgl. Anmerkung S. 115

Tab.14: Bekannte Kopplungen $^1J(P^V P^V)$ der Verbindungen
 $Y^1 = R^1 R^2 P - PR^1 R^2 = Y^2$

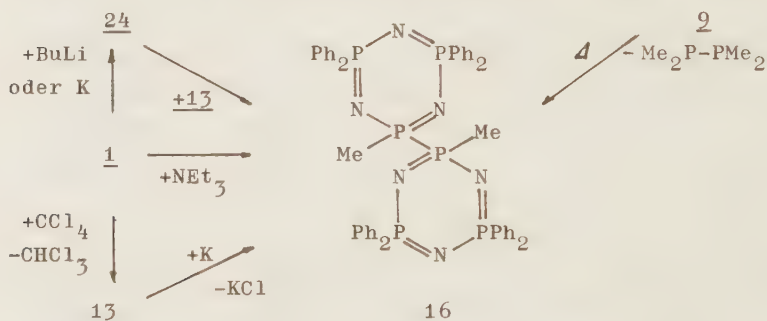
R^1	R^2	R^3	R^4	Y^1	Y^2	$^1J(PP)$	Lit.
OMe		OMe		0	0	$\sim 200^a$	117a
OEt		OEt		0	0	$\sim 200^a$	117a
OH		OH	$PO(OH)_2$	0	0	342	194
H	OH	OH		0	0	+465	127a
NH_2	OH	OH		0	0	596	194
F	OH	OH		0	0	+650	194
F	OH	F	OH	0	0	766	194
Me		Me		0	S	27	249
Me	OMe	Bu ^t		0	S	27 ^b	220
Me	OMe	Hx ^c		0	S	47 ^b	220
OMe		Bu ^t		0	S	149.5	220
OMe		Hx ^c		0	S	175	220
				0	S	401	186 ^c
OEt		OEt		0	S	583	115, 186
OPr		OEt		0	S	590	115
Me		Me		S	S	-18.7	66, 238
Me	Ph	Me	Ph	S	S	21.0	238
Me		Me		S	S	25	170
Me	Et	Ph	Et	S	S	37.5	238
Et		Et		S	S	53.5	238
Pr		Pr		S	S	53.2	238
Et		Hx ^c		S	S	69	80
Pr ⁱ		Pr ⁱ		S	S	$\sim 95^a$	238
Me	Bu ^t	Me	Bu ^t	S	S	-118	196
						109/103	221a, 238
Et	Et			S	NSiMe ₃	7-8	203
Me	Me			S	NSiMe ₃	41	203
Me	Me			S	NCOPh	38	229
$MePh_4N_3P_3-P(S)Me_2^d$						96 ^e	300
$MePh_4N_3P_3-P(NTos)Me_2^d$						145	300

^a Schätzwert; ^b Struktur unsicher; ^c die in [186] angegebene Verbindung ist unbekannt, es dürfte sich um die hier angeschriebene handeln [121];

^d 2-Phosphinyl-cyclophosphazene 20 bzw. 26; ^e vgl. Anmerkung S.115

3.3. Umsetzung des Anions mit 2-Chloreyclophosphazen

Ein spezieller Fall der vorhin angewandten Synthesemethode entsteht bei Einsatz des 2-Chloreyclophosphazens 13 als Phosphinylchlorid [248]. Die Umsetzung ist deshalb von Reiz, weil sich auf diese Weise zwei Cyclophosphazenenringe über eine P-P-Bindung zum Bicyclophosphazenyl 16, verknüpfen lassen*. 16 war ja auch schon bei der Zersetzung von 9 aufgetreten und isoliert worden (s. Versuch 20). Da 13 aus 1 durch Chlorieren mit CCl_4 leicht zugänglich ist [422, 434] läuft die Synthese darauf hinaus, daß zwei Moleküle 1 über 13 und 24 zu 16 zusammenoxidiert werden.



Aber auch das Gegenstück, die reduktive Verknüpfung zweier Moleküle 13 zu 16 läßt sich verwirklichen, nämlich durch Umsetzen von 13 mit Kalium in Dioxan. Zur Reindarstellung von 16 eignet sich am besten die Deprotonierung von 1 mit BuLi und nachfolgende Umsetzung mit 13 (Versuche 43-45).

3.3.1. Spektren des Bicyclotriphosphazenyls

Das IR-Spektrum von 16 ist weitgehend deckungsgleich mit dem von 1. Lediglich die charakteristischen Absorptionen der PH-Gruppierung fehlen, und eine mittelstarke Bande bei 388 cm^{-1}

* Anmerkung: Der erste und bislang einzige sonst bekannte Vertreter, das Octachlor-2,2'-diphenyl-2,2'-bi[cyclotri(λ⁵-phosphazen)yl], wurde als Nebenprodukt der Umsetzung von Hexachlorcyclotri(phosphazen) mit Diphenylmagnesium gefunden und in das Octakis(dimethylamino)-Derivat übergeführt [123, 166].

ist hinzugetreten. Sie liegt am unteren Ende des für PP-Valenzschwingungen üblichen Bereichs [423] von 510 bis 390 cm^{-1} und ist auch hier dieser (beim symmetrischen Molekülaufbau von 16 an sich IR-inaktiven) Schwingung zuzuordnen.

Entsprechend der Molekülsymmetrie weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von 16 lediglich zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei 24.7 und 12.0 ppm feldabwärts von H_3PO_4 auf, die der 2- bzw. 4,6-Stellung zuzuordnen sind. Eine Signalaufspaltung durch PNP-Kopplung wird wie auch bei 1 aufgrund der wenig elektronegativen Substituenten am Phosphor in 2-Stellung nicht beobachtet [427].

Die Methylprotonen von 16 liefern ein symmetrisches NMR-Signal, das bei starker Dehnung 7 Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:4:3:2:1 erkennen läßt (Abb.4). Wenn sie mit allen Phosphorkernen des Moleküls koppeln, bilden sie den X-Teil eines $[\text{X}_3\text{AM}_2]_2$ -Spinsystems. Da ihre Kopplung $J_{\text{MX}'} = J_{\text{PNPPCH}}$ mit dem über 5 Bindungen entfernten peripheren Phosphor des jeweils anderen Rings sicher vernachlässigt werden darf, vereinfacht sich das Spinsystem angenähert zu $[\text{X}_3\text{A}]_2\text{M}_2$. Die Kopplung $J_{\text{MX}} = J_{\text{PNPCH}}$, die das $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Multipllett tripllettiert, läßt sich aus dem Spektrum direkt zu 2.0 Hz entnehmen und stimmt mit J_{PNPCH} für 1 (und auch für 13) überein [365,422,434]. Das $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Multipllett selbst ist "deceptively simple" [435] und nahezu zum Tripllett entartet, so daß sich nur $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| = |J_{\text{PCH}} + J_{\text{PPCH}}|$ daraus zu 9.5 Hz entnehmen läßt. Es weist damit auf eine hohe PP-Kopplung hin, die nicht direkt aus dem Spektrum entnommen werden kann, da die $\text{S}_0(1)$ -Linien [421] nicht erkennbar sind. Setzt man für J_{PCH} versuchsweise den bei 1 dafür gefundenen Wert [365] von (-)15.1 Hz, so ergibt sich J_{PPCH} zu (+)5.6 Hz. Da bisher keine PPCH-Kopplungen von Methyl-diphosphan-diimininen berichtet worden sind, fehlt ein unmittelbarer Vergleich für diesen Wert. Er schließt sich aber gut an die etwas besser bekannte PPCH-Kopplung in Methyl-diphosphandisulfiden [66,170] (7.2 und 7.8 Hz) und -diphosphan-imidsulfiden [229] (6.0...7.4 Hz) an. Aus der angenommenen Aufgliederung von N ergibt sich $L = |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}'}| = |J_{\text{PCH}} - J_{\text{PPCH}}| = 20.7$ Hz. Mit dessen Hilfe kann schließlich auch die PP-Kopplung abgeschätzt werden. Aus dem Erscheinungsbild des

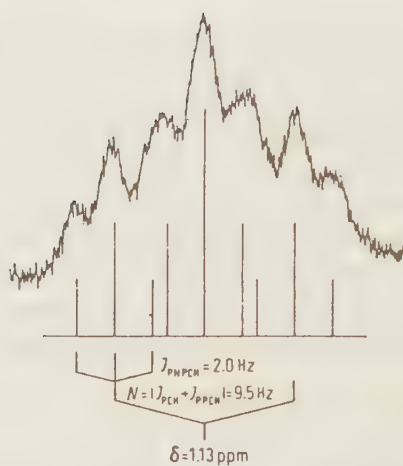


Abb. 4: ^1H -NMR-Signal der Methylprotonen in 16 (in CH_2Cl_2 , i-TMS)

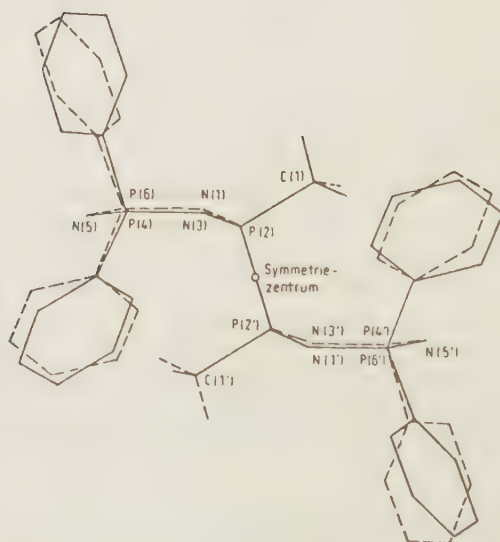


Abb. 5: Projektion der Molekülstruktur auf die Ebene $\text{C}(1) - \text{P}(2) - \text{P}(2') - \text{C}(1')$

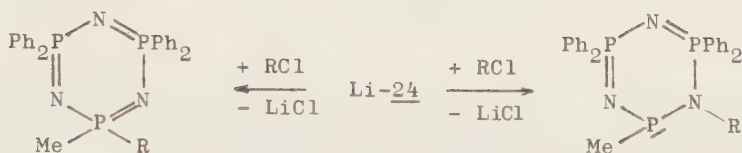
$[X_3A]_2$ -Multipletts folgt durch Vergleich mit berechneten Beispielen [435], daß $L/|J_{AA}| = L/|J_{PP}| < 0.2$ und folglich $J_{PP} > 100$ Hz.

3.3.2. Molekülstruktur des BicyclotriphosphazenyIs

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die Moleküle von 16 zentrosymmetrisch aufgebaut sind, entsprechend einer trans-Stellung der Methylgruppen an der Diphosphan-Gruppierung. Die beiden durch die Synthese miteinander verknüpften Molekülhälften werden durch das Inversionszentrum im Mittelpunkt der P(2)-P(2')-Bindung exakt ineinander übergeführt (Abb.5). Jeder der beiden Phosphazenenringe besitzt eine schwach ausgeprägte Bootkonformation. N(1), N(3), P(4) und P(6) sind nahezu (innerhalb ± 0.005 Å) koplanar. Aus dieser Ebene ragen N(5) ein wenig (um 0.11 Å) und P(2) erheblich mehr (um 0.29 Å) heraus, beide auf das Molekülzentrum zu. Die beste Ebene eines jeden Cyclotri(phosphazen)-Rings bildet mit dem einen zur Methylgruppe des gleichen Rings cis-ständigen Phenylring einen Torsionswinkel von 87.3° , mit den drei übrigen Torsionswinkel von 54.3 , 50.7 und 58.4° . Dieser Orientierungsunterschied dürfte eher dazu notwendig sein, eine dichte Molekülpackung zu ermöglichen, als daß er die Folge intramolekularer Behinderungen wäre.

Alle PN-Bindungen in 16 sind praktisch gleich lang, im Durchschnitt $1.599(2)$ Å, entsprechend 1.599 Å im Hexaphenyl-cyclotri(phosphazen) [436]. Das bedeutet, daß die Elektronegativität der Substituentenpaare an allen Phosphoratomen etwa gleich ist. Eine Cyclotri(phosphazen)yl-Hälfte müßte demnach gerade soviel elektronegativer als ein Phenylrest sein, wie ein Phenylrest ($\chi = 2.49$) [437b] elektronegativer als ein Methylrest ($\chi = 2.27$) [437a] ist. Sie käme somit auf eine Gruppenelektronegativität von 2.7 .

Die PP-Bindungslänge in 16 beträgt $2.210(2)$ Å und ist nahezu gleich der entsprechenden Bindungslänge im Octachlor-2,2'-diphenyl-2,2'-bi[cyclotri(phosphazen)yl] [187]. Die Diphosphan-Bindung in einem Bi[cyclotri(phosphazen)yl] ist somit ebenso lang wie in Diphosphandisulfiden (2.21 Å) und länger als in Hypodiphosphaten (2.18 Å) [413].



31 R = COMe

32 SiMe₃

33 SnMe₃

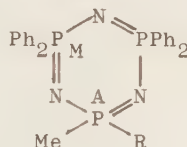
34

Reaktionsgemisch gelang wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit für R = Ac, SnMe₃ nur unvollkommen, für R = SiMe₃ überhaupt nicht. Nach kurzer Zeit war stets wieder eine größere Menge 1 zurückgebildet (Versuche 46-48). Für die mitzubedenkende RN-Verknüpfung zum Isomeren 34 gab es keine Anhaltspunkte.

4.1. NMR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Cyclophosphazene 31-33 sind in Tab.15 zusammengefaßt. Die Zuordnung läßt sich eindeutig anhand der beobachteten Intensitäten vornehmen. Die ³¹P-Verschiebungswerte liegen im Bereich tetrakoordinierten Phosphors.

Tab.15: ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der 2-Organyl-cyclophosphanene 31-33 (in CH₂Cl₂)

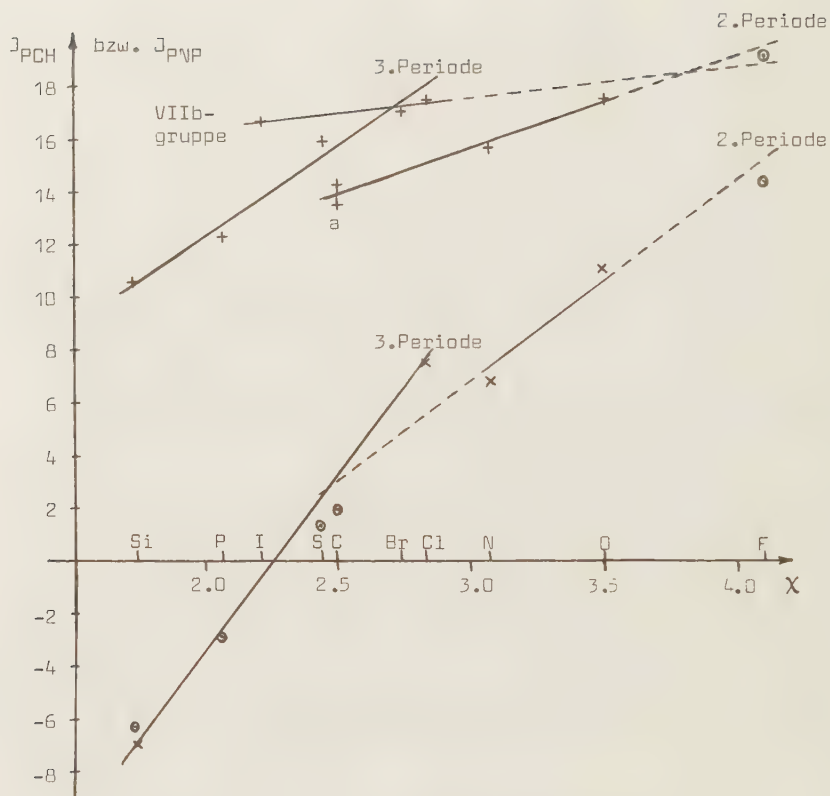


	<u>31</u> (R=COMe)	<u>32</u> (R=SiMe ₃)	<u>33</u> (R=SnMe ₃)
δ(H-Me _A)	1.52 d ^a	1.52 dt	1.66 dt
δ(H-Me _R)	1.72 ^a	0.12	-0.04 m ^b
² J(P _A H)	13.4	10.6	10.7
⁴ J(P _M H)		1.8	2.2
³ J(P _A H)	13.8		5.0-5.2 ^b
² J(¹¹⁷ Sn/ ¹¹⁹ SnH)			49.8/52.1 ^b
δ(P _A)	+32.8	+26.6	+29.5 ^b
δ(P _M)	+13.0	+9.9	+11.0
² J(PP)		~7 ^c	~8 ^c
¹ J(¹¹⁷ Sn/ ¹¹⁹ SnP)			1000/1050 ^b

^a Signale verbreitert durch ⁴J(PH) bzw. ³J(PH)

^b Erklärung des Aufspaltungsmusters s. Text und Anmerkung S.127

^c aus der Halbhöhenbreite abgeschätzt



- + Meßwerte für J_{PCH}
- × Meßwerte für J_{PNP}
- ⊙ Schätzwerte (für J_{PNP} nach [426, 427])
- ^a Meßwert für CH_3 und $COCH_3$ statt $C(CH_3)_3$

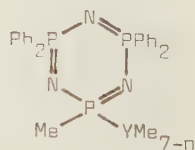


Abb. 6 : Korrelation zwischen Elektronegativität X und den Kopplungen J_{PCH} und J_{PNP} in Cyclotriphosphazenen $P_3N_3MePh_4(YMe_{7-n})$ (n = Gruppenzahl von Y)

Bemerkenswert ist das Absinken der Kopplung $^2J(\text{PH})$ in 32 und 33. Es sind die niedrigsten der bisher bekanntgewordenen [422] Werte. Sie passen gut in eine Beziehung zwischen Kopplung J_{PCH} und der Elektronegativität χ (Allred-Rochow-Werte) der Ligand- atome Y (s. Abb. 6). Die Meßwerte lassen sich durch Näherungs- geraden miteinander verbinden, ihre Abweichung von den Werten der Geraden beträgt max 0.3 Hz. Für das noch unbekannte 2-Fluor-cyclophosphazen kann mit den Näherungsgeraden ein Wert von 19.0 ± 0.2 Hz extrapoliert werden. Zudem bestätigt die Kor- relation die auf S.107 vorgenommene Zuordnung von NMR-Daten auf das 2-Jod-cyclophosphazen.

Ebenso wie J_{PCH} sollte auch J_{PNP} auf die Abwandlung von χ an- sprechen. Meßbar ist letztere jedoch nur, wenn χ merklich von 2.35 abweicht. Für diesen Wert sollte nach der auf S.101 ange- gebenen Beziehung $J_{\text{PNP}} = 0$ und je nach Größe von χ mit einem Vorzeichenwechsel verbunden sein [426, 427]. Tatsächlich läßt sich für Y = Si aus der Halbhöhenbreite der Signale des ^{31}P - NMR-Spektrums J_{PNP} abschätzen. Dieser Wert weicht nicht wesent- lich von dem nach der genannten Beziehung errechneten (-6.3) ab. Insgesamt ergibt sich damit in Abb. 6 für J_{PNP} ein ganz ähnli- ches Bild wie für J_{PCH} .

An der Stannylverbindung 33 ist erstmals die Kopplung $^1J_{\text{PSn}}$ tetrakoordinierten Phosphors gemessen worden. NMR-Daten Me_3Sn - substituierter P-Verbindungen sind erst spärlich bekannt. Ihre Kopplungen sind in Tab. 16 zusammengestellt. Ein Vergleich zwi- schen ihnen lohnt*.

* Anmerkung: Erwähnt sei, daß Zinn in seiner natürlichen Iso- topenzusammensetzung drei Isotope mit dem gut zu beobachten- den Kernspin 1/2 aufweist: ^{119}Sn (natürliche Häufigkeit 8.68%), ^{117}Sn (7.67%) und ^{115}Sn (0.35%). Die Kopplungen der beiden ersten Isotopen mit anderen magnetisch aktiven Kernen wie ^1H und ^{31}P können ohne besonderen Aufwand beobachtet wer- den. Die entsprechenden Signale sind deshalb immer von zwei Satellitenpaaren begleitet, deren Kopplungen sich zueinander wie die magnetogyrischen Verhältnisse der Isotopen verhalten.

$$\frac{J_{\text{AX}}}{J_{\text{AX}'}} = \frac{^{117}\text{Sn}}{^{119}\text{Sn}} = \frac{0.9949}{1.0409} = 0.9558$$

Tab. 16: Kopplungen in Me_3Sn -substituierten P-Verbindungen

Verbindung	$^1\text{J}(\text{PH})$	$^3\text{J}(\text{PSnCH})$	$^2\text{J}(^{117}\text{Sn}/^{119}\text{SnH})$	$^1\text{J}(^{117}\text{Sn}/^{119}\text{SnP})$	Li
H_2PSnMe_3	169.5 ^b	1.6	53.6/55.7 60.0/62.5 ^e	443/463	438
PhHPSnMe_3	187.0 ^b	1.9		(514)/538 ^g	435
$\text{Ph}_2\text{PSnMe}_3$		+2.0	(49.6)/51.9 ^g	+(572)/598 ^g	440
$\text{Bu}_2^{\text{t}}\text{PSnMe}_3$	11.4 ^c	1.4	45.0/47.2	760.6/795.4	441
$\text{MeP}(\text{SnMe}_3)_2$	5.7 ^d	1.9	52.0/54.0 52.5/55.5 ^f		442
$\text{P}(\text{SnMe}_3)_3$		1.9	50.1/52.3	793.6/830.1	443
$\text{Bu}_2^{\text{t}}\text{P}=\text{NGeMe}_3$ SnMe_3	14.3 ^c	2.0	48.4/49.4		444
$\text{Bu}_2^{\text{t}}\text{P}=\text{NSiMe}_3$ SnMe_3	15.3 ^c	2.7	47.3/49.6		445
$\text{MeBu}^{\text{t}}\text{P}=\text{NSiMe}_3$ SnMe_3	10.0 ^d 16.9 ^c	3.8			446
$\text{MePh}_4\text{N}_3\text{P}_3\text{SnMe}_3^{\text{a}}$	10.7 ^d	5.0-5.2	49.8/52.1	1000/1050	300

^a 2-Methyl-4.4.6.6-tetraphenyl-2-(trimethylstannyl)cyclotri(phosphazene) 33

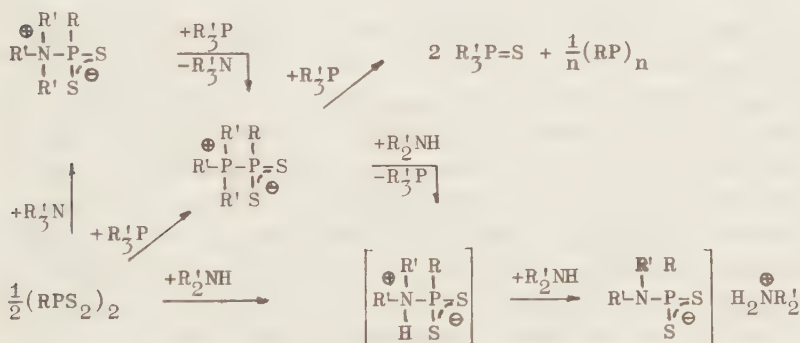
^b $^1\text{J}(\text{PH})$, ^c $^3\text{J}(\text{PCCH})$, ^d $^2\text{J}(\text{PH})$, ^e $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}/^{119}\text{SnPH})$, ^f $^3\text{J}(^{117}\text{Sn}/^{119}\text{SnPCH})$

^g eingeklammerte Werte berechnet

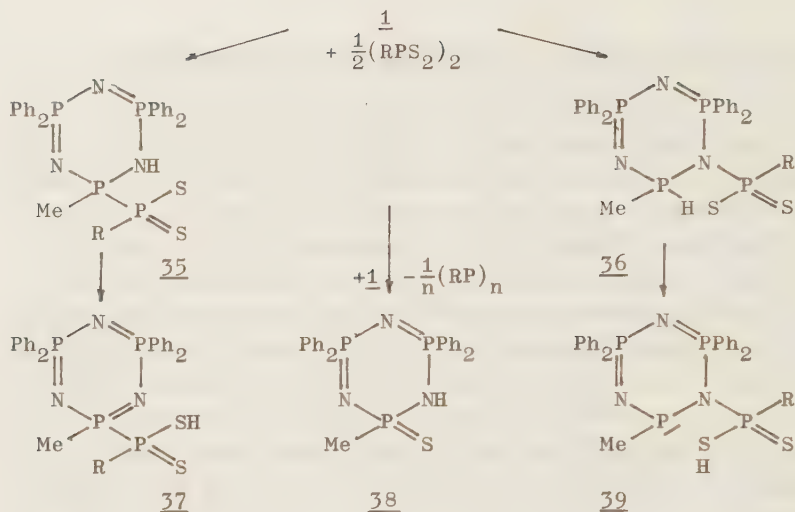
Die Kopplungen $^2\text{J}_{\text{PCH}}$ und $^3\text{J}_{\text{PCCH}}$ steigen wie üblich beim Übergang vom tri- zum tetrakkoordinierten Phosphor an (Spalte 2). Das Gleiche gilt für die Kopplung $^3\text{J}_{\text{PSnCH}}$ (Spalte 3), wobei hier der Wert für Verbindung 33 der größte bisher beobachtete ist. Auch die für 33 beobachtete Kopplung $^1\text{J}_{\text{PSn}}$ (Spalte 5) setzt sich deutlich gegen die der Trimethylstannylphosphine ab. Hierin manifestiert sich der gestiegene s-Anteil in Bindungen des P^{V} .

5. Umsetzung des Hydrido-cyclophosphazens mit Perthio-phosphonsäureanhydriden

Perthiophosphonsäureanhydride reagieren leicht mit Basen unter Addition und Ringöffnung zu Betainen [353]. Tertiäre Amine wie Et_3N oder Pyridin werden durch tertiäres Phosphin aus ihrem Addukt verdrängt. Überschüssiges Phosphin wirkt dann entschwe-felnd. Der Perthiophosphor geht hier offensichtlich von der härteren zur weicheren Base über und kennzeichnet sich damit selbst als weicher Akzeptor (vgl.S. 61). Andererseits verdrän-gen primäre und sekundäre Amine auch das tertiäre Phosphin, weil sich das hierbei entstehende Betain leicht durch Proto-nenabgabe an ein weiteres Amin stabilisieren kann. Analoge Re-aktionen mit primären oder sekundären Phosphinen sind nicht untersucht.

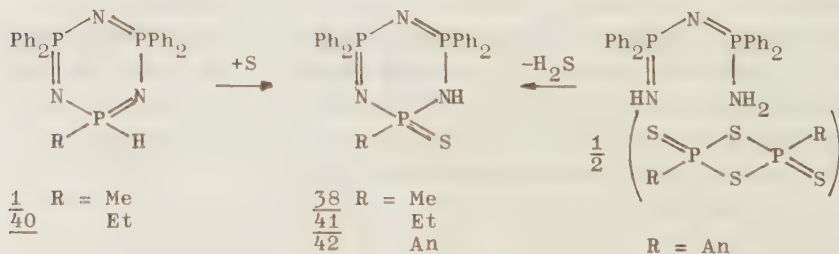


Die Hydrido-cyclophosphazene enthalten nun alle Funktionen zu-
gleich: in der PH-Form tert.Stickstoff, in der NH-Form tert.
Phosphin und sek. Amin. Ihre Reaktion mit Perthiophosphonsäu-
reanhydriden sollte dementsprechend zu den Betainstrukturen 35
oder 36 führen bzw. unter 1.4-Verschiebung des Wasserstoffs zu
den Dithiosäuren 37 und 39. 37 hätte dabei gegenüber seinem
Isomeren 39 wieder den Vorteil des intakten Cyclophosphazensys-
tems. Die Entschwefelungsreaktion ergäbe 38.



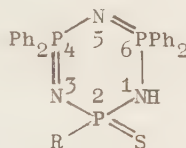
1 wurde deshalb in Acetonitril bei 80°C mit einem halben Mol $(\text{MePS}_2)_2$ umgesetzt. Es entstand in hoher Ausbeute das Cyclo-tri(phosphazan)dien-thion 38 (Versuch 49). Eine gleichartige Umsetzung von 1 mit $(\text{EtPS}_2)_2$ lieferte zwar ebenfalls 38, jedoch im Gemisch mit der Äthylverbindung 41 im Verhältnis 1:1 (Versuch 50). Die gleichen Reaktionskomponenten bei RT umgesetzt ergaben nach 20 h wieder ein Produktgemisch aus 38 und 41, diesmal jedoch im Verhältnis 1:5 (Versuch 51). Auch aus $(\text{AnPS}_2)_2$ mit 1 bei 80°C wurde in hoher Ausbeute ein Produktgemisch aus 38 und der Anisylverbindung 42 im Verhältnis 1:4 erhalten (Versuch 52).

Darstellung und Eigenschaften der Cyclo-tri(λ^5 -phosphazan)-3.5-dien-2-thione 38 und 42 sind schon beschrieben [447,448].



Neu ist lediglich die Äthylverbindung 41, die sich wie 38 auch durch Schwefelung des 2-Äthyl-2-hydrido-cyclophosphazens 40 (s.Anm.) erhalten läßt. Sie entspricht in ihren Eigenschaften, insbesondere ihrer Schwerlöslichkeit, der Methylverbindung 38 (Versuch 53). Vermerkt sei noch, daß für 38 und 42 trotz spektroskopischer Identität der Verbindungen mit Literaturangaben jeweils um 25° höhere Schmelzpunkte gefunden wurden.

Tab.17: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Cyclotri-
(phosphazan)dien-thione (in Pyridin)



	<u>38</u> (R=Me)	<u>41</u> (R=Et)	<u>42</u> (R=An)
$\delta(\text{H}_{\alpha}\text{-Alk})$	2.17 d	2.23 dq	
$\delta(\text{H}_{\beta}\text{-Alk})$		1.24 dt	
$\delta(\text{H-OMe})$			3.47
$^2J(\text{PH})$	14.6	13.5	
$^3J(\text{PH})$		21.5	
$^4J(\text{PH})$	0.8 ^b	0.8 ^b	
$^3J(\text{HH})$		7.1	
$\delta(\text{P-2})$	+49.0 t	+57.5 t	+44.5 t
$\delta(\text{P-4,6})$	+16.7 d	+16.5 d	+17.9 d
$^2J(\text{PP})$	11.0	12.8	9.8

a ^1H -breitbandentkoppelt

b aus der Linienbreite geschätzt

Anmerkung: An dieser Stelle sei Gelegenheit genommen, die in der Literatur [365,449] anzutreffende falsche Interpretation der NMR-Spektren des 2-Äthyl-2-hydrido-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotriphosphazens 40 richtigzustellen. Die Verschiebungswerte $\delta^{31}\text{P}$ müssen vertauscht werden, also $\delta(\text{P-4,6}) = +12.5$ und $\delta(\text{P-2}) = +15.5$ (Dublett). Für das komplizierte A_2B_2 -Teilspektrum der Äthylgruppe gilt ein Störungsfaktor $J_{\text{AB}}/|\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}| = 0.17$, die Auflösung nach 1.Ordnung ist gerade noch erlaubt. Ähnliches gilt für das X-Teilspektrum des PH-Protons. Die Kopplungen wurden ermittelt zu:

	J_{PCH}	J_{PNPCH}	J_{PCH}	J_{PNPCH}	J_{PCCH}	J_{HPCH}	J_{HCCH}
Hz	508	4.6	13.0	1.8	21.0	1.7	7.2

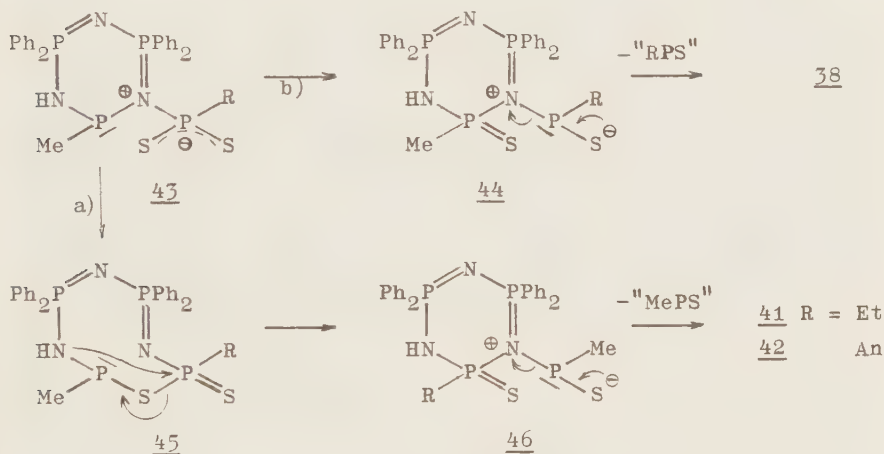
Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Cyclotri(λ^5 -phosphazan)-1,3-dien-2-thione 38, 41 und 42 sind in Tab.17 zusammengefaßt. Die schwerlöslichen Substanzen sind in Pyridin gelöst. Das Proton ist in dieser Lösung mobil. Die beiden Phosphoratome P(4) und P(6) werden dadurch äquivalent. Temperatur- und Lösungsmittelverhalten der Spektren sind bereits ausführlich diskutiert [362]. Die Kopplungen J_{PNP} werden erstmals mitgeteilt. Die neue Äthylverbindung 41 ordnet sich folgerichtig ein. Ihr A_3B_2 -Teilspektrum der Äthylgruppe (Gesamtspektrum $\text{A}_3\text{B}_2\text{XM}_2$) wurde näherungsweise nach 1.Ordnung ausgewertet (Störungsfaktor $J_{\text{AB}}/|\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}| = 0.12$).

5.1 Überlegungen zum Ablauf der Reaktion

Der Substituentenaustausch am P(2)-Atom des Cyclophosphazens bei der vorstehend beschriebenen Reaktion ist als Ergebnis überraschend. Da eine echte Me/R-Substitution angesichts der Beständigkeit der P-C-Bindung nicht in Frage kommt, bleibt als Reaktionsweg nur der Austausch eines ganzen P-Bruchstückes im Phosphazenering - ebenso ungewöhnlich im Hinblick auf die hohe thermische Stabilität der Cyclophosphazene. Die wenigen Beispiele für Abbaureaktionen des Cyclophosphazengerüsts bieten keine Erklärung^[450-452]. Immerhin ist jedoch die Schließung eines Cyclophosphazeneringes unter Einfügung einer (RPS)-Einheit in ein N_3P_2 -Bruchstück als Darstellungsmethode für 42 bekannt (s.o.).

Ein plausibler Reaktionsweg geht von der erwarteten Verbindung 36 mit PN-Verknüpfung der Reaktionspartner aus oder noch einleuchtender von deren NH-Prototropen 43 (die genaue Position des Wasserstoffs ist dabei unerheblich). Aufgrund seines P^{III} -Charakters sollte der P(2)-Ringphosphor hier leicht nukleophil angreifbar sein und nach a) eine intramolekulare Ringerweiterung zu 45 ermöglichen. Ein transannularer Angriff der NH-Gruppe auf das Thiophosphonylglied führt dann zur Rückbildung des Sechsrings in 46, der sich unter Abspaltung des Teilchens "MePS" zu 41 bzw. 42 stabilisiert. Der elektrophile Angriff auf den biphilen P(2)-Ringphosphor ergibt dagegen nach b) durch Schwefelübertragung den zu 46 isomeren Sechsring 44, der sich diesmal un-

ter Abspaltung von "RPS" zu 38 stabilisiert. Welche Einflüsse die Zusammensetzung des Produktgemisches steuern, ist ungeklärt. Möglicherweise ist sie allein durch die graduell unterschiedliche Schwerlöslichkeit der Produkte bedingt.



D Experimentelle Angaben

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsweise, Schutzgas und Lösungsmittel

Die meisten der Arbeiten waren unter Feuchtigkeitsausschluß, viele auch unter Sauerstoffausschluß auszuführen. Dies verlangte eine anaerobe Arbeitstechnik. Eine vorzügliche Anleitung hierzu stammt von G.Thomas [453].

Als Schutzgas diente anfänglich nachgereinigter Stickstoff der Fa. Linde (max. 0.01% O_2), der mit Blaugel (Säulenmaß: $\varnothing$ 35 mm, H 60 cm) und P_2O_5 (Trockenmittel auf Träger der Fa. Merck, Säulenmaß: $\varnothing$ 55 mm, H 60 cm) getrocknet wurde; später wurde auch der restliche Sauerstoff in einem der Trocknung vorgeschalteten Cu-Kontakturm (Säulenmaß: $\varnothing$ 35 mm, H 1 m) bei $180^\circ C$ entfernt.

Für die Arbeiten mit dem Hydrido-cyclophosphazen 1 stand Spezialargon der Fa. Linde (max. 0.0002% O_2 , max. 0.0005% H_2O) zur Verfügung, das noch wie oben mit P_2O_5 (Säulenmaß: $\varnothing$ 35 mm, H 60 cm) von restlicher Feuchtigkeit befreit wurde.

Die Lösungsmittel wurden anfänglich nur dynamisch getrocknet über Molekularsieb $4 \overset{O}{\text{\AA}}$ bzw. $3 \overset{O}{\text{\AA}}$ der Fa. Merck (Säulenmaß: $\varnothing$ 25 mm, H 60 cm). Später wurden die so vorbehandelten Lösungsmittel in Umlaufapparaturen von absorbiertem Sauerstoff und restlicher Feuchtigkeit befreit: PÄ, Benzol, Toluol, Äther, THF und Dioxan durch Ketyltrocknung (Benzophenon, Kalium bzw. Natrium), chlorierte Kohlenwasserstoffe und Acetonitril durch Verkochen über frisch regeneriertem hochaktivem Molekularsieb und Durchleiten von Argon über eine Gasfritte bis zur Sättigung.

1.2. Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt [die C-Werte von Ph_2P -Verbindungen sind trotz Zuschlägen

($\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$) teilweise unbefriedigend, jedoch sind die meisten Verbindungen auch durch ihre NMR-Spektren genügend genau charakterisiert]. Schmelzpunkte wurden je nach Empfindlichkeit der Verbindungen in offenen oder geschlossenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. Molmassen wurden osmometrisch gemessen. Die IR-Spektren wurden aufgenommen an einem PERKIN-ELMER-Gerät Nr. 325 bzw. 157 in Nujolverreibung oder als KBr-Preßling. Die ^1H -NMR-Spektren wurden vermessen an einem VARIAN A60A-Gerät bei 60 MHz, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem VARIAN HA100-Gerät bei 40.5 MHz, teilweise ^1H -breitbandentkoppelt. Chem. Verschiebungen sind zu tieferem Feld hin (höhere Frequenzen) als positiv angegeben, entsprechend der neuen IUPAC-Empfehlung [454], bezogen auf TMS (intern) bzw. OPA (85%ig, extern) als Standards. Massenspektren wurden aufgenommen mit einem VARIAN CH7-Gerät.

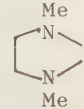
2. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Hilfsbasen Et_3N und Pyridin wurden mit Molekularsieb 4 Å dynamisch vorgetrocknet, über Benzophenon/Kalium destilliert und in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt.

Die verwendeten Chlorphosphine wurden, soweit käuflich oder von Spendern aus der Industrie oder privater Hand dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt, einmal destilliert und in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt.

Me_2PCl wurde durch Entschwefelung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ mit Bu_3P bei 150°C gewonnen [455a] und durch Destillation über eine Vigreux-kolonnen rein erhalten. NMR- und IR-Daten [303, 418].

NMR-Daten der Chlorphosphine (in CH_2Cl_2):

	Ph_2PCl , 	Me_2PCl , MePCl_2 , PCl_3 , 						
$\delta(\text{H}_{\text{Alk}})$	1.77	1.66	2.21	4.33	versch.	2.75/3.31		
$n_{\text{D}}^{\text{20}}_{\text{PH}}$	10.1	8.3	17.5	versch.	versch.	15.0/ 7.5		
$\delta(\text{P})$	80.5	86.1	93.0	192.0	219.4	169.2	169/172	165.0

P(NMe₂)₃ wurde aus PCl₃ durch Aminolyse mit Me₂NH in Et₂O erhalten [23,456].

Eingangsstufe aller Me₂P-Verbindungen war (Me₂PS)₂, erhalten durch Kabachnik-Shepeleva-Synthese aus PSCl₃ mit MeBr [3].

Durch Behandeln von (Me₂PS)₂ mit H₂O₂ in CCl₄ bei 76°C wurde Me₂PO₂H erhalten [21]. Das wfr. Natriumsalz Me₂PO₂Na wurde wie folgt dargestellt: zu Me₂PO₂H in C₆H₆ wurde Na im Überschuß in erbsengroßen Stückchen gegeben. Die H₂-Entwicklung setzte sofort ein und war bei 50°C in einigen Tagen beendet. Nach Entfernen des restlichen Na mit der Pinzette wurde das ausgefallene Salz abgetrennt und im Vakuum bei <10⁻³ Torr von Lösungsmittel und ev. restlicher Me₂PO₂H befreit. Quant. Ausbeute an Na-Salz als staubfeinem, hygroskopischem Pulver, Smp. > 350°C; NMR-Daten (in MeOH): δ(H) = 1.23, ²J_{PH} = 12.9 Hz, δ(P) = 37.2.

C ₂ H ₆ PO ₂ Na (116,02)	Ber.	C 20.70	H 5.21
	Gef.	20.85	5.49

Durch Eintragen von (Me₂PS)₂ in wäßrige NaOH und rasches Erhitzen auf 90° unter N₂ wurde Me₂PHS erhalten und aus dem CHCl₃-Eluat isoliert, Sdp. 0.1 24°C [455b,457]; Aufbewahrung unter Luftausschluß. NMR-Daten (in CH₂Cl₂): δ(H_{Me}) = 1.9 (2.2), δ(H_P) = 6.95 (2.7), ¹J_{PH} = 449 Hz, ²J_{PH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 4.6 Hz, δ(P) = 4.5 (2.7).

Me₂P(O)Cl wurde aus (Me₂PS)₂ erhalten durch oxidative Chlorierung mit SO₂Cl₂ im Molverhältnis 1:3 in C₆H₆ bei 30°C [455d]. Die Substanz (Smp. 68°C) ist außerordentlich hydrolyseempfindlich und enthält nach längerer Aufbewahrung stets (Me₂PO)₂O; Reinigung durch Feststoffdestillation.

Me₂P(S)Cl wurde aus (Me₂PS)₂ erhalten durch oxidative Chlorierung mit SO₂Cl₂ im Molverhältnis 1:2 in C₆H₆ bei <20°C [455c].

Me₂P(N Tos)Cl wurde in Analogie zu [458] in 2 Stufen erstmals dargestellt: aus (Me₂PS)₂ wurde durch oxidative Chlorierung mit Cl₂ in CCl₄ bei -10°C zuerst Me₂PCl₃ gewonnen, das anschließend der Kirsanov-Reaktion unterworfen wurde: 5 g (30 mmol) Me₂PCl₃ und 5.1 g (30 mmol) TosNH₂ wurden in 60 ml CH₂Cl₂ bis zum Ende der HCl-Entwicklung gerührt (1 h bei RT, 2 h unter Rückfluß). Nach Ein-

engen der Reaktionslösung wurde das Produkt mit Et_2O gefällt und analysenrein isoliert. Ausbeute 5.89 g $\hat{=}$ 74% mit Smp. 105-106°C. NMR-Daten s. Tab. unten.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClPNO}_2\text{S}$ (265.71)	Ber.	C 40.69	H 4.93	N 5.27
	Gef.	40.67	4.97	5.22

Die Substanz ist hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an der Luft quantitativ und analysenrein zu $\text{Me}_2\text{P(0)NHTos}$, Smp. 184-185°C; dessen NMR-Daten (in CH_2Cl_2): $\delta(\text{H}_{\text{PMe}}) = 1.66$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.4$ Hz, $\delta(\text{P}) = 39.6$.

$\text{Ph}_2\text{P(S)Cl}$ wurde durch Einwirkung von Schwefel auf Ph_2PCl bei erhöhter Temperatur gewonnen [455c]

NMR-Daten der Phosphinylchloride (in CH_2Cl_2):

	$\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$	$\text{Me}_2\text{P(S)Cl}$	$\text{Me}_2\text{P(NTos)Cl}$	$\text{Ph}_2\text{P(0)Cl}$	$\text{Ph}_2\text{P(S)Cl}$
$\delta(\text{H}_{\text{PMe}})$	2.00 d	2.38 d	2.20 d		
$^2\text{J}_{\text{PH}}$	13.8	13.2	14.0		
$\delta(\text{P})$	60.7	86.4	48.0	42.3	79.6

Die 2-Alkyl-2-hydrido-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazene) 1 (Alk = Me) und 40 (Alk = Et) wurden in einer Mehrstufenreaktion dargestellt [365b]. Die falschen NMR-Daten von 40 in der Lit. sind im Teil C, S.131 berichtigt.

Das 2-Chlor-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazene) 13 wurde durch Chlorieren von 1 mit CCl_4 bei 76°C dargestellt [434].

NMR-Daten (in CH_2Cl_2): $\delta(\text{H}_{\text{Me}}) = 1.97$ (2.3), $^2\text{J}_{\text{PH}} = 17.4$ Hz, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, $\delta(\text{P-2}) = 38.4$, $\delta(\text{P-4,6}) = 15.3$.

CH_3COCl und die Element(IVb)halogenide Me_3SiCl und Me_3SnCl standen aus Industriespenden bzw. aus privater Hand dankenswerterweise zur Verfügung. Die ersten beiden wurden frisch destilliert.

Die Perthiophosphonsäureanhydride $(\text{RPS}_2)_2$ mit R = Me, Et, An standen ebenfalls aus Industriespenden zur Verfügung, können aber auch leicht präparativ dargestellt werden [455f]. Die Methylverbindung wurde vor der Verwendung frisch sublimiert, die beiden anderen wurden aus MeCN frisch umkristallisiert.

NMR-Daten der Perthiophosphonsäureanhydride (in CH_2Cl_2)

	$(\text{AnPS}_2)_2$	$(\text{MePS}_2)_2$	$(\text{EtPS}_2)_2$
$\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_n)$		2.94 mc	2.96 mc
$\delta(\text{H}_{\text{Me}})$	3.8		1.47 dt
$ ^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}} $		13.5	10.0
$\delta(\text{P})$ (in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	14.5		35.4

$^3J_{\text{PH}} = 30.5 \text{ Hz}; ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$

n-BuLi in Hexan war käuflich. Vor der Verwendung wurde der Gehalt an aktivem BuLi durch Differenz aus den Titrationen Gesamt- und Zersetzungssalkaligehalt ermittelt.

1. Gesamtalkaligehalt: 1 ml BuLi-Lösung (Pipette nur innen mit H_2O nachspülen, für jede Titration frische Pipette verwenden) wurde im Titrierkolben mit H_2O zersetzt und mit 0.1 n HCl gegen Universalindikator I auf Umschlag graublau-gelb titriert.
2. Zersetzungssalkaligehalt: Im Titrierkolben wurde 1 ml PhCH_2Cl (frisch dest.) in 10 ml wfr. Ether vorgelegt. Dazu gab man 1 ml BuLi-Lösung (Pipette nur innen mit Et_2O nachspülen, für jede Titration frische Pipette verwenden) und ließ zur Umsetzung des aktiven BuLi einige Minuten stehen. Dann wurde mit H_2O versetzt und wie oben titriert (gut schütteln wegen des Phasengemisches).

3. Versuche

3.1. Versuche zu einfachen P-Verbindungen

Versuche 1 und 2: Umsetzungen von Me_2PHS mit R_2PCl und Et_3N

Zu einer Lösung von Me_2PHS wurden gleichzeitig äquimolare Lösungen des Chlorphosphins und Et_3N bei RT getropft, das Gemisch über Nacht unter Rückfluß erwärmt, dann eingeeengt und das ausgefallene $\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ abgetrennt. Die Reaktionslösung wurde jeweils nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten sowie nach dem Erwärmen spektroskopisch untersucht.

Versuch 1: Me_2PCl (0.95 g $\hat{=}$ 9.8 mmol), Lösungsmittel je 50 ml Et_2O ; abgetrenntes $\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ nach Trocknung 9.8 mmol. Die Reak-

tionslösung enthielt überwiegend $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=\text{S}$, kenntlich an seinen charakteristischen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren [66]; es wurde nicht isoliert.

Versuch 2: Ph_2PCl (2.98 g = 13.5 mmol), Lösungsmittel je 50 ml CH_2Cl_2 ; abgetrenntes $\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ 1.8 g (unsauber nach IR-Spektrum, 13.5 mmol $\hat{=}$ 1.75 g). Nach längerem Stehenlassen der eingeeengten Reaktionslösung wurden aus dem vielfältigen Substanzgemisch 0.6 g $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ mit Smp. 114-117°C (Lit.[26] 120.5°C) isoliert, als 2. Kristallfraktion ein Gemisch aus $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ und $(\text{Me}_2\text{PS})_2$, kenntlich an ihren NMR-Daten [373,66].

Versuche 3-5: Umsetzungen von Me_2PHS mit $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ und Hilfsbase

Versuch 3: Zu $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ in 100 ml Et_2O wurde Pyridin gegeben (je 13 mmol); es entstand sofort ein dicker weißer Niederschlag. Hierzu wurde bei RT in 2 h Me_2PHS (13 mmol in 50 ml Et_2O) getropft.

Versuch 4: Zu Me_2PHS in 100 ml Et_2O wurde Et_3N gegeben (je 10 mmol); es entstand ebenfalls sofort ein weißer Niederschlag. Hierzu wurde bei 35°C in 2 h $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ (10 mmol in 50 ml Et_2O) getropft.

Versuch 5: Zu $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ wurden gleichzeitig Me_2PHS und Et_3N (je 11 mmol in je 40 ml C_6H_6) bei 80°C in 2 h getropft.

Bei allen Versuchen wurden die Reaktionsmischungen nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten spektroskopisch untersucht, dann über Nacht unter Rückfluß erwärmt, anderntags eingeeengt, vom ausgefallenen $\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ befreit und erneut spektroskopisch untersucht (Erläuterungen der NMR-Spektren (in CH_2Cl_2) siehe Text). Keines der vielfältigen Produktgemische wurde abgetrennt.

Versuch 6: Umsetzung von Me_2PHS mit $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ ohne Hilfsbase 1,2 g (10,65 mmol) $\text{Me}_2\text{P(0)Cl}$ und 1,0 g (10,65 mmol) Me_2PHS wurden zusammen ohne Lösungsmittel auf 100°C erhitzt bis zum Ende der HCl -Entwicklung (6 h). Aus dem aufgesetzten Luftkühler entwich neben HCl auch Phosphin, in ihm schied sich als Sublimat

[Me₂PH₂]Cl ab <0,4g, farblos, kristallin, an der Luft zerfließend, unlöslich in CH₂Cl₂; NMR-Daten in MeOH: δ(H) = 1.90 (2·2), ²J_{PH} = 16.9 Hz, δ(P) = 31.0; die PH-Protonen können wegen Austausches mit den OH-Protonen des MeOH nur bei tiefer Temperatur beobachtet werden [312,418]⟩. Der Rückstand im Reaktionskolben wurde in CH₂Cl₂ gelöst, nach ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren bestand er aus Me₂P(S)Cl und O=Me₂P-O-PMe₂=S [417] im Verhältnis 1:1. Diese Lösung wurde filtriert, eingengt, mit Et₂O überschichtet, und hieraus 1.5 g = 80.5% kristallines O=Me₂P-O-PMe₂=S mit Smp. 80°C (Lit. [417] 82-83°C) isoliert.

NMR-Daten (in CH₂Cl₂):

δ(H_{P=O}) = 1.70(2·2), ²J_{PH} = 14.8 Hz, ⁴J_{PH} = 0.5 Hz;
 δ(H_{P=S}) = 2.02(2·2), ²J_{PH} = 13.8 Hz, ⁴J_{PH} = 0.3 Hz;
 δ(P=O) = 53.2(2·7); ²J_{PP} = 31.5±1Hz; ²J_{PH} = 14.8 Hz;
 δ(P=S) = 89.0(2·7); ²J_{PP} = 30.6±1Hz; ²J_{PH} = 14.0 Hz.

C₄H₁₂O₂P₂S (186.16) Ber. C 25.80 H 6.49
 Gef. 25.95 6.59

Versuche 7-9: Umsetzungen von Me₂PO₂Na mit R₂PCl

Zu einer Suspension des Na-Salzes in 50 ml CH₂Cl₂ wurde bei verschiedenen Temperaturen innerhalb 6 h die äquimolare Menge Chlorphosphin R₂PCl in 100 ml CH₂Cl₂ getropft. Das unlösliche NaCl wurde bei RT abgetrennt (es ist sehr fein und widersetzt sich hartnäckig der Abtrennung). Die Reaktionslösungen wurden jeweils nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten sowie nach Abtrennung des NaCl spektroskopisch untersucht.

Versuch 7: Ph₂PCl (10 mmol), Reaktionstemperatur 35°C. Im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches fanden sich keine Signale der Ausgangsverbindungen, dafür die des Ph₂P-PPh₂=O und des (Me₂PO)₂O [417] im Verhältnis 1:1.

Versuch 8: Ph₂PCl (10 mmol), Reaktionstemperatur -70°C. Nach Erreichen der RT fanden sich im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches keine Signale der Ausgangsverbindungen, dafür die des Ph₂P-O-PMe₂=O - NMR-Daten (in CH₂Cl₂):

$\delta(\text{H}_{\text{Me}}) = 1.35(2.2)$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $\delta(\text{P}^{\text{III}}) = 110.2$, $\delta(\text{P}^{\text{V}}) = 51.0$. Diese Signale verschwanden beim Stehenlassen der Reaktionsmischung bei RT. Dafür treten wieder diejenigen von $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2=0$ und $(\text{Me}_2\text{PO})_2\text{O}$ auf.

Versuch 9: Me_2PCl (5.85 mmol), Reaktionstemperatur 0°C . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches fanden sich keine Signale der Ausgangsverbindungen, dafür die des $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2=0$ (Daten s.Tab. 9) und des $(\text{Me}_2\text{PO})_2\text{O}$ im Verhältnis 1:1.

3.2. Cyclophosphazene mit P^{III} -Resten und deren Reaktionsprodukte

Versuche 10-15: Umsetzungen des Hydridocyclophosphazens 1 mit Monochlorphosphinen - Tieftemperaturreaktion

Zu 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) in 30-50 ml CH_2Cl_2 wurde die äquimolare Menge des Chlorphosphins in 20-30 ml CH_2Cl_2 bei unterschiedlichen Temperaturen innerhalb von 2 h zugetropft. Die Reaktionsmischungen zeigten optisch keine Veränderung und wurden nach Erreichen der RT eingeeengt und spektroskopisch untersucht (Erläuterung der NMR-Spektren siehe Text). Die eingeeengten Reaktionslösungen wurden dann mit Et_2O überschichtet, der innerhalb von 1 bis 3 Tagen entstandene Kristallbrei abgetrennt, mit Et_2O gewaschen, getrocknet und identifiziert.

Versuch 10: 1 mit Ph_2PCl (1.12 g) bei RT. Die NMR-Spektren zeigten nach der Umsetzung nur die Signale des 2-Methyl-2-diphenylphosphino-4,4,6,6-tetraphenyl-cyclotri(λ^5 -phosphazen)iumchlorids 2 (Daten s.Tab.10). Das isolierte Produkt erwies sich jedoch als identisch mit dem 2-Chlor-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-cyclotri(λ^5 -phosphazen) 13 (NMR-Daten siehe bei Ausgangsverbindungen). Ausbeute 2.04 g $\hat{=}$ 85% mit Smp. 210°C (Lit. [434] 220°C).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{P}_3$ (493,87)	Ber.	C 60.82	H 4.69	N 8.51
	Gef.	60.17	4.36	8.51.

Versuch 11: 1 mit MePhPCl (0.79 g) bei 70° . Die NMR-Spektren zeigten nach der Umsetzung hauptsächlich die Signale des 2-Methyl-2-methylphenylphosphino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)iumchlorids 3 (Daten s.Tab.10), daneben in geringer Intensität die des Folgeprodukts 13 (Daten siehe bei Aus-

gangsverbindungen). Der abgetrennte Kristallbrei (1.80 g) ist nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums ein Gemisch der Folgeprodukte 13 und 15.

Versuch 12: 1 mit Me_2PCl (0.49 g) bei -70° . Das isolierte Produkt war das 2-Methyl-2-dimethylphosphino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)iumchlorid 4 mit Smp. $133\text{--}135^\circ\text{C}$ (Zers.), NMR-Daten siehe Tab.10, Ausbeuten 60-70%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{P}_4$ (555.92)	Ber. C 58.34	H 5.44	N 7.56
	Gef. 57.92	5.14	7.77

Versuch 13: 1 mit 2-Chlor-1.3.2-dioxaphospholan (0.63 g) analog Versuch 10. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigten eine Umsetzung (keine Signale der Reaktanden vorhanden), das entstandene 2-Methyl-2-(1'.3'.2'-dioxaphospholanyl)-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)iumchlorid 5 wurde nicht isoliert.

^1H -NMR: δ = 1.5 (m, 3H, Me-P2), 3.5 (m, 2H, P-O-CH_{cis}), 4.1 (m, 2H, P-O-CH_{trans}), 7.3 (m, 6H, Ph-o), 7.85 (m, 4H, Ph-m,p), 12.4 (s, 1H, NH) - ^{31}P -NMR: = 15.5 bis 21 mehrere Signale, nicht einzeln zuzuordnen. Die Reaktionslösung wurde weiterverarbeitet (s.Versuch 22).

Versuch 14: 1 mit 2-Chlor-4-methyl-1.3.2-dioxaphospholan (0.71 g) analog Versuch 10. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigten eine Umsetzung (keine Signale der Reaktanden vorhanden), das entstandene 2-Methyl-2-(4'-methyl-1'.3'.2'-dioxaphospholanyl)-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)iumchlorid 6 wurde nicht isoliert. ^1H -NMR: δ = 1.28 (m, 3H, Me-C4'), 1.45 (m, 3H, Me-P2), 3.5 (m, 1H, H-C4'), 4.1 (m, 2H, H-C3'), 7.35 (m, 6H, Ph-o), 7.85 (m, 4H, Ph-m,p), 12.4 (s, 1H, NH) - ^{31}P -NMR: δ = 16.5, 15 bis 20 (mehrere Signale) nicht einzeln zuzuordnen.

Versuch 15: 1 (1.47 g $\hat{=}$ 3.2 mmol) mit 1.3-Dimethyl-1.3.2-diazaphospholidin (0.49 g $\hat{=}$ 3.2 mmol), bei RT angesetzt. Anschließend wurde eine äquimolare Menge Et_3N in wenig CH_2Cl_2 zugegeben. Nach 1 d bei RT wurde 1 d unter Rückfluß erwärmt, dann nach Wechsel des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 auf C_6H_6 nochmals 2 d unter Rückfluß. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten in allen Stadien des Versuchs die Ausgangskomponenten.

Versuche 16 und 17: Umsetzungen von 1 mit Ph_2PCl -Hochtemperaturreaktion

1 ($0.46 \text{ g} \hat{=} 1 \text{ mmol}$) wurde mit Ph_2PCl ($0.22 \text{ g} \hat{=} 1 \text{ mmol}$) ohne Lösungsmittel einmal bei 0.3 Torr 5 h auf 90°C , das anderemal im geschlossenen Kölbchen in 2 h bis auf 250°C ansteigend, erhitzt. Beidesmal entstand eine glasige Schmelze, die in CH_2Cl_2 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. In beiden Fällen waren keine Ausgangskomponenten mehr vorhanden; dafür in Versuch 16 ein Gemisch aus wenig 2 (NMR-Daten siehe Tab.10) und viel 13 (NMR-Daten siehe Ausgangsverbindungen) bzw. $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ [$\delta(\text{P}) = -15.9$]; in Versuch 17 traten nur die beiden letzteren auf neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten.

Versuche 18-21: Deprotonierung der Addukte 2-4 mit NH_3

Für diese Versuche wurde ein starkwandiges, geschlossenes Zentrifugenglas von etwa 50 ml Rauminhalt verwendet, nach oben hin in 2 Schliffen endend (1 x NS 14.5 zur Ausführung der Operationen und 1 x NS 7.5 für Schutzgas und Druckausgleich). In diesem Gefäß wurden die Addukte 2-4 frisch dargestellt (halber Ansatz der Versuche 10-13). Anschließend wurde bei unterschiedlichen Temperaturen 30 min über KOH getrocknetes NH_3 -Gas langsam in die Lösung eingeleitet, das angefallene, feine NH_4Cl abzentrifugiert, die überstehende, klare Lösung abdekantiert, eingeeengt und sogleich spektroskopisch untersucht (Erläuterung der NMR-Spektren siehe Text).

Versuch 18: $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, bei RT. Die eingeengte Reaktionslösung wurde mit Et_2O überschichtet und der innerhalb von 3 d entstandene Kristallbrei abgetrennt, mit Et_2O gewaschen, getrocknet und identifiziert als 2-Methyl-2-diphenylphosphino-4,4,6,6-tetraphenylcyciotri(1⁵-phosphazen) 7 mit Smp. $140-142^\circ\text{C}$, Ausbeute $1.12 \text{ g} \hat{=} 70\%$, NMR-Daten s.Tab.10

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}_4$ (643.60)	Ber. C 69.05	H 5.16	N 6.52
	Gef. 68.60	5.37	6.46

Versuch 19: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, bei -20° (auch das Einengen der Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur vorgenommen durch Abdampfen des CH_2Cl_2 im Vakuum). Die NMR-Spektren zeigten nach

der Umsetzung hauptsächlich die Signale des 2-Methyl-2-methylphenylphosphino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 8 (Daten s.Tab.10), daneben die verschiedener Folgeprodukte [^1H -NMR: viele Linien, nicht zuzuordnen - ^{31}P -NMR: $\delta = 33.6, 20.2, 15.4$, Verhältnis $\approx 1:1:2$] Die aus der Reaktionslösung isolierten Kristalle (0.6 g) erwiesen sich als das Bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)yl]oxid 15 mit Smp. 215°C (Lit. [431] $208-209^\circ\text{C}$) - ^1H - und ^{31}P -NMR identisch mit den in Lit. [431] beschriebenen.

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_6$	(932.82)	Ber.	C 64.38	H 4.97	N 9.01
		Gef.	64.4	4.9	9.0

Versuch 20: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, Arbeiten wie in Versuch 19. Die NMR-Spektren zeigten nach der Umsetzung hauptsächlich die Signale des 2-Methyl-2-dimethylphosphino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 9 (Daten s.Tab.10), daneben die verschiedener Folgeprodukte [^1H -NMR: $\delta = 1.39$ (d, $J = 14.0$ Hz) u.a. - ^{31}P -NMR: $\delta = 36.8, 19.9, 15.5$, Verhältnis $1:1:1$]. Die aus der eingengten Reaktionslösung nach 1 d erhaltenen 2 Kristallfraktionen (zusammen 0.55 g) waren nach Analyse, IR- und NMR-Spektren das in Versuch 42 charakterisierte Biphosphazenyl 16.

Versuch 21: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, bei RT. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung bestätigten die Entstehung des Folgeprodukts 14 (Daten identisch mit den in Lit. [429] beschriebenen) und des $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$ [$\delta(\text{P}) = -54.9$ (in CH_2Cl_2), Lit. [46] -59.0 (Reinsubstanz)].

Versuch 22: Deprotonierung von 5 (aus Versuch 13) mit NH_3 bei RT. Nach Einleiten des trockenen NH_3 (30 min) wurde das ausgefallene NH_4Cl (0.28 g $\hat{=}$ 5 mmol) abzentrifugiert. Durch Einengen und Übersichten der Reaktionslösung mit Ether wurde kein Produkt erhalten. Durch starkes Einengen der Lösung konnte nach 2 m das 2-Methyl-2-(1'.3'.2'-dioxaphospholanyl)-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 10 erhalten werden. Ausbeute 2.7g $\hat{=}$ 98% mit Smp. 60°C (Zers.) - ^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = 1.57$ (m, 3H, Me-P2), 3.5 (m, 2H, P-O- CH_{cis}), 4.0 (m, 2H, P-O- CH_{trans}), 7.35 (m, 6H, Ph-o), 7.85 (m, 4H, Ph-m,p) - ^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = 5.0$ bis 17.0 mehrere Signale, nicht einzeln zuzuordnen.

$C_{27}H_{27}N_3O_2P_4$ (549.4)	Ber.	C 59.03	H 4.95	N 7.65
	Gef.	57.67	5.11	7.96

Versuch 23: Deprotonierung mit Hilfsbasen

Eine Lösung von nach Versuch 12 frisch dargestelltem 4 in CH_2Cl_2 wurde halbiert und die jeweils benötigten molaren Mengen Pyridin und Et_3N in 10 ml CH_2Cl_2 bei RT zugetropft. Es entstand kein Niederschlag des Basenhydrochlorides. Die Reaktionslösungen wurden nach Einengen spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigten die Signale von 4 und Pyridin bzw. Et_3N . Beim Stehenlassen vergammelten die Lösungen rasch.

Versuch 24: Pyrolyse von 7

In einem NMR-Röhrchen wurde 7 kurzzeitig über den Smp. erhitzt, die Schmelze in CH_2Cl_2 gelöst und spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen für 7 traten diejenigen unbekannter Zersetzungsprodukte auf. Längeres Erhitzen (3 h auf $150^\circ C$) führte zur vollständigen Zersetzung.

Versuch 25: Methylierung von 7

7, gelöst in CH_2Cl_2 , wurde in NMR-Röhrchen einmal äquimolar und einmal im Überschuß mit MeJ versetzt, und die Lösungen sofort sowie nach 1 d spektroskopisch untersucht (Erläuterung der NMR-Spektren siehe Text).

Versuch 26: Schwefelung von 7

1.06 mmol 7 in 10 ml C_6H_6 wurde äquimolar mit Schwefelblüte versetzt und bis zu dessen vollständiger Lösung unter Rückfluß erhitzt. Die aus der erkalteten Lösung ausgefallenen, feinen Kristalle waren nach IR-Spektrum und Analyse identisch mit dem 2-Methyl-2-thioxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazan)-3,5-dien 38 (Daten s. Versuch 49). Das erwartete 2-Methyl-2-diphenylthiophosphinyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 25 wurde nicht erhalten. Ausbeute 0.11 g = 24%.

Versuch 27: Schwefelung von 9

Zu frisch dargestelltem 9 in CH_2Cl_2 (Versuche 12 und 20, Ansatz 2.38 mmol) wurde bei RT äquimolar Schwefelblüte gegeben. In

kurzer Zeit war alles gelöst. Die eingeeengte Reaktionslösung wurde mit Et_2O überschichtet und daraus ein kristallines Produkt isoliert, das die charakteristischen NMR-Spektren von 20 zeigte (Daten s. Versuch 35), Ausbeute 0.80 g = 65%.

Versuch 28: Schwefelung von 4

Zu frisch dargestelltem 4 in CH_2Cl_2 (Versuch 12, Ansatz 5 mmol) wurde bei RT äquimolar Schwefelblüte gegeben. Nach kurzer Zeit war alles gelöst. Die Hälfte der Reaktionslösung wurde eingeeengt. Aus ihr wurden nach einigen Tagen 0.50 g farblose Nadelchen abgetrennt vom Smp. $191-193^\circ\text{C}$. Die Substanz löste sich nur in DMSO. NMR-Daten: $\delta(\text{H}) = 1.76$ (Dublett, stark verbreitert); $J = 17$ Hz; $\delta(\text{P}) = 18.9$ und 20.4 (im Verhältnis 1:2).

Die analytische Zusammensetzung wurde ermittelt für 19

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{S}$ (526.95)

Ber.	C 57.0	H 4.78	Cl 6.54	N 7.97	P 17.63	S 6.08
Gef.	55.5	4.9	6.6	7.8	17.0	6.5

Versuch 29: 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) wurde mit MePCl_2 (0.59 g $\hat{=}$ 5 mmol) analog Versuch 12 umgesetzt. Nach Erreichen der RT ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches. Es bestand aus MePCl_2 und dem Methyl-bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-(λ^5 -phosphazen)io-2]phosphandichlorid 21 (NMR-Daten s. Tab.10 und Text) im Verhältnis 1:1; es wurde nicht aufgetrennt.

Versuch 30: Bei der Umsetzung von 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) mit PCl_3 (0.69 g $\hat{=}$ 5 mmol) analog Versuch 12, fiel schon während der Reaktion bei -70° ein farbloser Feststoff aus. Er wurde abgetrennt, mit etwas CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet (1,3 g). Zersetzung bei $178-180^\circ$, der Inhalt des Röhrchens verfärbte sich orange-gelb. Die Aufschlammung des Feststoffs in Wasser war sauer (pH 1). er löste sich nicht in CH_2Cl_2 , MeCN, C_6H_6 , kaum in MeOH, CHCl_3 , Dioxan, so daß brauchbare Spektren zu seiner Strukturermittlung nicht erhalten wurden. Die analytische Zusammensetzung paßt auf das Chlor-bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-(λ^5 -phosphazen)io-2]phosphandichlorid 22.

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{P}_7$ (1056)

C	56.9	H	4.58	Cl	10.06	N	7.95	P	20.51
	55.5		4.3		13.4		8.2	Rest	18.6 (P nicht bestimmt)

Versuch 31: Umsetzung von 1 mit $P(NMe_2)_3$

1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) wurde mit einem Überschuß $P(NMe_2)_3$ (2.5 g $\hat{=}$ 15 mmol) innig vermischt und auf 100° erhitzt. Das entstehende Me_2NH wurde abgetrieben (~5 h), das überschüssige $P(NMe_2)_3$ in 1 d im Vakuum bei 0.1 Torr und 60° abgezogen. Aus dem Rückstand, in wenig CH_2Cl_2 gelöst, wurden nach einigem Stehen 0.22 g kristallines Dimethylamino-bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(1⁵-phosphazen)-2-yl]-phosphan 23 erhalten. Smp. 189-191°C, NMR-Daten s. Tab. 10 und Text.

$C_{52}H_{52}N_7P_7$ (991.87)	Ber.	C 62.98	H 5.28	N 9.88
	Gef.	62.94	5.36	9.76

3.3. Cyclophosphazene mit P^V -Resten und anderen

Versuche 32 und 33: Umsetzung von 1 mit $Me_2P(O)Cl$ und $Me_2P(S)Cl$

Zu 1 (1.37 g $\hat{=}$ 3 mmol) in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT in 2 h die äquimolare Menge des Phosphinylchlorids (0.338 bzw. 0.386 g) in 40 ml CH_2Cl_2 getropft und 3 d weitergerührt. Die 1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen zeigten die Ausgangskomponenten. In Versuch 33 mit $Me_2P(S)Cl$ wurde die Reaktionsmischung nach Wechsel des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 auf C_6H_6 und Zugabe einer äquimolaren Menge Et_3N (0.32 g) nochmal 3 d unter Rückfluß erhitzt. Die 1H -NMR-Spektren zeigten wieder nur die Ausgangskomponenten.

Versuch 34: Umsetzung von 1 mit BuLi

In eine Lösung von 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) in 30 ml Benzol oder Toluol wurde bei RT unter Rühren in 30 min eine mit Benzol oder Toluol auf 10 ml verdünnte Lösung von 5 mmol BuLi (frisch titriert) in Hexan getropft und noch etwa 30 min weitergerührt. Bereits während der Zugabe fiel ein farbloser Niederschlag aus und die Lösung färbte sich intensiv gelborange. Nur wenn das Reaktionsgemisch dieses Aussehen annahm, war es für weitere Umsetzungen brauchbar.

Die spektroskopische Untersuchung der überstehenden gelben Lösung brachte keine auswertbaren NMR-Spektren. Der Niederschlag wurde unter Nachwaschen mit C_6H_6 wiederholt abgetrennt, getrocknet und analytisch untersucht. Die Zusammensetzung wechselte je nach Alter der verwendeten BuLi-Lösung. Mit ganz frischem BuLi wurde das Lithium-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-tri(1⁵-phosphazen)at Li-24 erhalten, Smp. 105-108°C.

$C_{25}H_{23}N_3P_3Li$	(465.35)	Ber.	C 64.50	H 4.98	N 9.03	Li 1.49
		Gef.	62.87	5.48	8.85	1.4

Versuch 35: Umsetzung von 1 mit Kalium

Etliche erbsengroße Stücke blanken Kaliums wurden 10 h lang in einer Lösung von 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) in 50 ml Dioxan bewegt. An der Kaliumoberfläche entwickelten sich Wasserstoff und dunkelblau-grüne Schlieren, die sich in der Reaktionsmischung auflösten und diese orangebraun färbten. Bei Reaktionsende war ein feiner, weißer Niederschlag entstanden, die überstehende Lösung war hellbraun. Die unverbrauchten Kaliumstückchen wurden daraus mit der Pinzette entfernt, die metallierte Zwischenstufe des K-24 unmittelbar weiterverwendet.

Versuche 36-38: Umsetzung von 1 mit BuLi und $R_2P(Y)Cl$

In die nach Versuch 34 bereitete Reaktionslösung der metallierten Zwischenstufe Li-24 in C_6H_6 wurde in 30 min die äquimolare Menge des Phosphinylchlorids [$Me_2P(S)Cl$ 0.64 g, $Ph_2P(S)Cl$ 1.26 g, $Me_2P(NTos)Cl$ 1.32 g (dessen erstmalige Darstellung siehe bei Ausgangsverbindungen)] je nach Löslichkeit in 10-50 ml Benzol getropft. Die gelbe Lösung entfärbte sich und wurde dann klar, begann sich jedoch nach einiger Zeit erneut einzutrüben unter Abscheidung von $LiCl$. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingeeengt, der pulverisierte Rückstand mit MeCN ausgekocht, das unlösliche $LiCl$ aus der heißen Lösung abgetrennt (Auswaage etwa 5 mmol) und das Filtrat eingeeengt. Aus ihm kristallisierten die Produkte in Ausbeuten von ~90%. Erhalten wurden auf diese Weise: 2-Methyl-2-dimethylthiophosphinyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-tri-(1⁵-phosphazen) 20 mit Smp. 190-192°C, farblos in CH_2Cl_2 und

C_6H_6 gut, in Et_2O und H_2O unlöslich. Die Substanz greift die Haut unter Rötung und starkem Juckreiz an. NMR-Daten s.Tab.13

$C_{27}H_{29}N_3P_4S$ (551.52)	Ber.	C 58.80	H 5.30	N 7.62
	Gef.	58.36	5.41	7.73

2-Methyl-2-diphenylthiophosphinyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-
tri(λ^5 -phosphazen) 25 mit Smp. $196^\circ C$, löslich wie 20,
NMR-Daten, s.Tab.13

$C_{37}H_{33}N_3P_4S$ (675.66)	Ber.	C 65.77	H 4.92	N 6.21
	Gef.	65.24	5.15	6.29

2-Methyl-2-dimethyl-N-tosylimidophosphinyl-4,4,6,6-tetra-
phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 26 mit Smp. $132-135^\circ C$, löslich
ähnlich 20, NMR-Daten s.Tab.13

$C_{34}H_{36}N_4O_2P_4S$ (688.66)	Ber.	C 59.30	H 5.27	N 8.14
	Gef.	58.68	5.22	7.90

Versuch 39: Umsetzung von 1 mit Kalium und $Me_2P(S)Cl$

In die nach Versuch 35 bereitete Reaktionslösung der metallier-
ten Zwischenstufe K-24 wurde in 30 min die äquimolare Menge
 $Me_2P(S)Cl$ (0.64 g) in 10 ml C_6H_6 getropft. Die Reaktionsmischung
wurde dabei langsam fast farblos und klar (das entstandene KCl
blieb gelöst). Die NMR-Spektren einer entnommenen, eingedampften
und in CH_2Cl_2 aufgenommenen Probe zeigten in der Hauptsache die
für 20 charakteristischen Signale.

Versuch 40: Umsetzung von 1 mit $BuLi$ und $Me_2P(O)Cl$

In die nach Versuch 34 bereitete Reaktionslösung der metallier-
ten Zwischenstufe Li-24 in C_6H_6 wurde in 30 min die äquimolare
Menge $Me_2P(O)Cl$ (0.56 g) in 10 ml Benzol getropft. In 10 min
wurde die Lösung farblos und klar, beim Weiterrühren über Nacht
fiel jedoch erneut ein feiner, farbloser Niederschlag aus, der
abgetrennt wurde. Aus der Mutterlauge wurde eine 2.Fraktion er-
halten. Die vereinigten Niederschläge wurden mit H_2O digeriert
zur Entfernung des $LiCl$, getrocknet und aus viel $MeCN$ umkristal-
lisiert. Die Substanz war in allen gängigen Lösungsmitteln, un-
polar wie polar, kaum löslich. Sie wurde identifiziert als das

2-Methyl-2-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ⁵-phosphazan)-3.5-dien 12. Ausbeute 2.12 g $\hat{=}$ 90% mit Smp. 242-246°C. IR (Nujol): 2620 cm⁻¹ (νPN-H) - ³¹P-NMR (in siedendem DMSO): δ(P-2) = 7.2, δ(P-4,6) = 18.1, Intensitätsverhältnis 1:2. Literaturwerte [365, 422]: Smp. 257°C - IR (Nujol): 2615 cm⁻¹ - ³¹P-NMR (in siedendem PhNO₂): δ(P-2) = 9.1, δ(P-4,6) = 18.2, Intensitätsverhältnis 1:2.

C ₂₅ H ₂₄ N ₃ OP ₃	(475.4)	Ber.	C 63.14	H 5.09	N 8.64
		Gef.	62.83	5.15	8.73

Versuch 41: Behandlung von 26 mit H₂O

Eine Probe von 26 wurde im NMR-Röhrchen mit H₂O einige Zeit gekocht, dann getrocknet und in CH₂Cl₂ wieder aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte wieder die charakteristischen Signale von 26, kein Hydrolyseprodukt wie etwa 27.

Versuch 42: Methylierung von 20

In einem NMR-Röhrchen wurde 20 (200 mg = 0.363 mmol) in CH₂Cl₂ äquimolar mit MeJ (51,5 mg) versetzt und spektroskopisch untersucht. Am 1. Tag war noch keine Methylierung eingetreten, nach 4 Tagen war von 20 nichts mehr vorhanden. Stattdessen traten im ¹H-NMR-Spektrum drei neue zentrierte Multipletts auf bei δ = 1.67, 1.93, 2.36 im Intensitätsverhältnis 2:1:1. Im {¹H}-³¹P-NMR-Spektrum erschienen ein verbreitertes Singulett bei δ = 18.6 und ein AB-Signal bei δ = 22.6 [δ(P_A) = 24.7, δ(P_B) = 21.5, J_{AB} = 295 Hz] im Intensitätsverhältnis 1:1. Diese Daten werden dem 2-Dimethyl-2-(dimethyl-methylthio-phosphonio)-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ⁵-phosphazan)jodid 31 zugeordnet in der Reihenfolge obiger Signale für ¹H-NMR: Me an P_{exo}, Me an P(2), MeS an P_{exo}; für ³¹P-NMR: P(4,6) Singulett, P(2) mit P_{exo} AB-Signal.

Versuch 43: Umsetzung von 1 mit BuLi und dem 2-Chlor-2-methylcyclotriphosphazen 13

In die nach Versuch 34 bereitete und auf -78°C gekühlte Reaktionslösung der metallierten Zwischenstufe Li-24 in Toluol wurde eine Lösung von 13 (2.47 g $\hat{=}$ 5 mmol) in 20 ml Toluol getropft. Nach Erwärmung auf RT wurde noch 1-2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 20 min verblaßte die Lösung und wurde klar, nach etwa

1 h begann sie sich erneut einzutrüben und einen Niederschlag von LiCl abzusetzen. Dieser wurde nach Erkalten abzentrifugiert (Auswaage angenähert 5 mmol) und die überstehende Lösung eingeengt. Das ausfallende, feinkristalline Produkt war das 2,2'-Dimethyl-4,4,4',4',6,6,6',6'-octaphenyl-2,2'-bi[cyclotri-(λ^5 -phosphazen)yl] 16. Aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wurden in 20% Ausbeute farblose Kristalle vom Smp. 251-252°C erhalten, an der Luft beständig, gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_6H_6 , Toluol, Dioxan, weniger in MeCN, unlöslich in H_2O , Et_2O , PÄ. NMR (in CH_2Cl_2): $\delta(\text{H}_{\text{Me}}) = 1.13(\text{mc})$; $\delta(\text{P-4,4',6,6'}) = 12.0$, $\delta(\text{P-2,2'}) = 24.7$, Intensitätsverhältnis 2:1.- IR(Nujol-Suspension): 3005, 2985, 2910 (vCH); 1404, 1289(oCH); 1187, 1165(vPN); 388 cm^{-1} (vPP).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6$ (916.8)	Ber.	C 65.52	H 5.05	N 9.16	P 20.25
	Gef.	65.4	5.2	9.2	19.4

Mol.-Masse 929 (osmometr. in CHCl_3)

Versuch 44: Umsetzung von 1 mit Kalium und 13

In die nach Versuch 35 bereitete Reaktionslösung der metallierten Zwischenstufe K-24 wurde bei RT in 30 min eine Lösung von 13 (2.47 g $\hat{=}$ 5 mmol) in 10 ml C_6H_6 getropft. Die Reaktionslösung wurde dabei langsam fast farblos und klar (das entstandene KCl blieb gelöst). Die NMR-Spektren einer entnommenen, eingedampften und in CH_2Cl_2 aufgenommenen Probe zeigten in der Hauptsache die für 16 charakteristischen Signale (s.o.).

Versuch 45: Umsetzung von 13 mit Kalium zu 16

Man bereitete aus 5 mmol blankem Kalium in 50 ml Dioxan unter Erhitzen zum Rückfluß und heftigem Rühren eine Suspension aktiven Kaliums, in die man unter weiterem Erhitzen zum Rückfluß und Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 5 mmol 13 in 10 ml Benzol tropfte. Während der Zugabe der ersten Hälfte von 13 wurde die Reaktionsmischung zunehmend braun, hellte sich jedoch bei Zugabe der anderen Hälfte wieder auf. Kaliumchlorid fiel nur bei Verwendung eines höheren Benzol/Dioxan-Verhältnisses aus. Die NMR-Spektren einer eingedampften und in Methylenchlorid aufgenommenen Probe zeigten in der Hauptsache die für 16 charakteristischen Signale (s.o.).

Strukturanalyse von 16:

Die Röntgenstrukturanalyse basierte auf 3937 beobachteten Reflexen, gemessen auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung und Nb-Filter. Die Struktur wurde nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate über Matrixberechnung durch Blockdiagonalisierung zu $R = 0.038$ verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert.

Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: $a = 10.925(2) \text{ \AA}$, $b = 13.609(2) \text{ \AA}$, $c = 8.274(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.55(5)^\circ$, $\beta = 94.28(5)^\circ$, $\gamma = 106.24(5)^\circ$; $V = 1176.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; $D_{\text{ber.}} = 1.293 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{gem.}} = 1.290 \text{ g cm}^{-3}$.

Versuche 46-48: Umsetzung von 1 mit BuLi und Element(IVb)-halogeniden

In die nach Versuch 34 bereitete Reaktionslösung der metallierten Zwischenstufe Li-24 in C_6H_6 wurde in 30 min die äquimolare Menge (5 mmol) CH_3COCl (0.39 g) bzw. Me_3SiCl (0.54 g) oder Me_3SnCl (1.0 g) in 10 ml C_6H_6 eingetropft. Die Reaktionslösung hellte sich auf, ohne sich jedoch ganz zu entfärben, der Niederschlag löste sich in kurzer Zeit. Nach mehreren Stunden, z.T. auch erst nach Einengen der Reaktionslösung, fiel feines LiCl aus, das unter Nachwaschen mit C_6H_6 abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde eingengt und Proben daraus spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren (in CH_2Cl_2) zeigten einen Umsatz von etwa 70% an. Nach Isolierung der Produkte wurden aus den Mutterlaugen stets verschiedene Mengen an 1 zurückgewonnen.

Versuch 46: Isoliert wurde in 15% Ausbeute das 2-Acetyl-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(1^5 -phosphazen) 32 mit Smp. 220-222°C, NMR-Daten s.Tab.16

$C_{27}H_{26}N_3OP_3$ (501.45)	Ber.	C 64.67	H 5.22	N 8.37
	Gef.	62.99	4.65	8.40

Versuch 47: Das in den NMR-Spektren der Reaktionslösungen auftretende 2-Methyl-2-trimethylsilyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(1^5 -phosphazen) 33 konnte nicht isoliert werden. Alle abgetrennten Feststoffanteile erwiesen sich als Hydridocyclophosphazen 1.

Versuch 48: Erhalten wurde in 33% Ausbeute das 2-Methyl-2-trimethylstannyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 34 mit Smp. 138-140°C, NMR-Daten s.Tab.16

$C_{28}H_{32}N_3P_3Sn$ (622.21)	Ber. C 54.05	H 5.18	N 6.75
	Gef. 52.60	5.26	6.69

Versuche 49-52: Umsetzung von 1 mit $(RPS_2)_2$

Zu 1 (2.29 g $\hat{=}$ 5 mmol) gelöst in 20 ml MeCN, wurde unter Rühren bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen in 30 min 2,5 mmol $(RPS_2)_2$ (R = Me 0.55 g, R = Et 0.62 g, R = An 1.01 g), gelöst in 30 ml MeCN, getropft. Nach kurzer Zeit fiel jeweils ein feiner, farbloser Feststoff aus. Nach 2 h, bei Versuch 51 nach 20 h, wurde das Produkt abgetrennt, mit MeCN gewaschen, getrocknet und identifiziert. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurde jeweils eine 2. Feststofffraktion erhalten, die gesondert identifiziert wurde. Die Gesamtausbeuten dieser Reaktion liegen bei 85-90%.

Versuch 49: R = Me, Reaktionstemperatur 80°C. Die isolierten Feststofffraktionen wurden identifiziert als das 2-Methyl-2-thio-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazan)-3,5-dien 38 [362,453]. Erhalten wurden als 1.Fraktion 1.85 g (Ausbeute 75,2%) mit Smp. 240-242°C (unverändert nach Umkristallisieren aus viel CH_2Cl_2 , Lit. Schmp. 216°C), als 2.Fraktion 0.25 g (Ausbeute 10,2%) mit Smp. 236-239°C. NMR-Daten s.Tab.17.

$C_{25}H_{24}N_3P_3S$ (491.43)	Ber. C 61.10	H 4.92	N 8.54
	Gef. 60.80	5.13	8.54

Versuch 50: R = Et, Reaktionstemperatur 80°C. Die isolierten Feststofffraktionen wurden identifiziert als 1:1 Gemische der beiden 2-Alkylcyclotri(phosphazan)dienthione 38 (Alk = Me) und 41 (Alk = Et) aufgrund der Intensitäten der Signale für P(2) im ^{31}P -NMR-Spektrum [$\delta(P)$ -Werte s.Tab. 17]. Erhalten wurden als 1.Fraktion 1.65 g (Ausbeute 66%) mit Smp. 241-243°C, als 2.Fraktion 0.6 g (Ausbeute 24%) mit Smp. 236-243°C. Durch einfaches Umkristallisieren aus viel C_6H_6 konnte das Produktgemisch nicht getrennt werden.

$C_{25}H_{24}N_3P_3S$	(491.43)	Ber.	C 61.10	H 4.90	N 8.54
$C_{26}H_{26}N_3P_3S$	(505.51)	Ber.	61.78	5.18	8.31

Mittelwert (498.47) 61.44 5.04 8.42

Analyse des Gemisches 61.29 5.14 8.39

Versuch 51: R = ET, Reaktionstemperatur RT. Die 1.Feststofffraktion, nach 20 h abgetrennt, lieferte 1.7 g (Ausbeute 59%) 2-Äthyl-2-thioxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazan) - 3.5-dien 41 mit Smp. 251-252°C (unverändert nach Umkristallisieren aus viel C_6H_6), NMR-Daten s.Tab.17

$C_{26}H_{26}N_3P_3S$	(505.51)	Ber.	C 61.78	H 5.18	N 8.31
		Gef.	61.88	5.44	8.32

Die 2.Feststofffraktion war dann nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrum wieder ein ungefähres 1:1 Gemisch der beiden Produkte 36 und 41; erhalten wurden 0.7 g (Ausbeute 28%) mit Smp. 243-248°C. Für die Gesamtreaktion war damit das anteilige Verhältnis der beiden Produkte 38:41 = 1:5.

Versuch 52: R = An, Reaktionstemperatur 80°C. Die 1.Feststofffraktion lieferte 1.6 g (Ausbeute 54.8%) reines 2-Anisyl-2-thioxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazan)-3.5-dien 42 [362,454] mit Smp. 207-210°C (unverändert nach Umkristallisieren aus viel CH_2Cl_2), Lit.Smp. 183-185°C. NMR-Daten s.Tab.17

$C_{31}H_{28}N_3OP_3S$	(583.58)	Ber.	C 63.81	H 4.83	N 7.19
		Gef.	63.69	4.91	7.14

Die 2.Feststofffraktion erwies sich nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums wieder als ein ungefähres 1:1 Gemisch der beiden Produkte 38 und 42; erhalten wurden 0.95 g (Ausbeute 35,4%) mit Smp. 176-182°C. Für die Gesamtreaktion war damit das anteilige Verhältnis der beiden Produkte 38:42 = 1:4.

Versuch 53: Schwefelung des Hydridocyclophosphazens 40

90 mg (0.19 mmol) 40 wurden in einem NMR-Röhrchen mit 6.1 mg (0.19 mmol) Schwefelblüte vermischt, mit 0.7 ml CH_2Cl_2 übergossen, erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Wechsel des Lösungsmittels (von CH_2Cl_2 auf Pyridin) wurde das Produktspektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigten in der Hauptsache die für 41 charakteristischen Signale. Aus der Pyridinlösung wurden erhalten 58 mg (64%) 41.

E Anhang: Biphosphine ungewöhnlicher Koordinationszahl

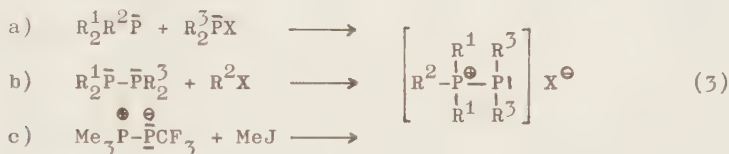
Von den in A 2, S.3 angesprochenen 36 Strukturmöglichkeiten für P-P-Verbindungen ohne π -Bindungsanteile [Kombination der Formelelemente aus Übersicht 1 a) untereinander] sind nur einige Typen verwirklicht. Da es sich dabei z.T. um Kuriosa der Phosphorchemie handelt, deren Namengebung* nicht geregelt ist und die zudem über die Literatur weit verstreut sind, seien sie hier zusammenhängend vorgestellt.

Bei den ladungsfreien Molekülen sind von den 6 möglichen Typen allenfalls 4 bekannt. Die Kombination zweier einfachkoordinierter P-Atome führt zum P_2 -Molekül, das im Phosphordampf oberhalb 900°C merklich auftritt. Es befindet sich mit dem P_4 -Molekül im Gleichgewicht (bei 1700°C 1:1) [301]. Entgegen der Forderung nach einer PP-Einfachbindung ($2,20 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ [413]) für die hier vorgestellten P-P-Verbindungen weist jedoch der aus Emissionsspektren bestimmte Bindungsabstand von $1,87 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ schon auf eine PP-Mehrfachbindung hin [302].

Die KZ-Kombination 3/3 wird repräsentiert durch die große Zahl der einfachen Biphosphine bzw. Diphosphane* (bis heute etwa 120 bekannt). Sie sind z.T. in Monographien zusammenhängend vorgestellt und in der Literatur leicht zu finden, so daß sie hier nicht aufgelistet zu werden brauchen.

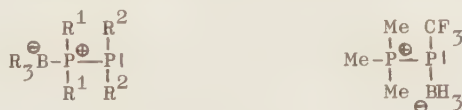
* Anmerkung: Die Nomenklatur der PP-Verbindungen ist noch nicht einheitlich geregelt. Man orientiere sich bei K.Sasse in "Houben-Weyl-Müller" Bd. 12/1, S.1, Verlag G.Thieme, Stuttgart 1963 und in "Nomenclature of Organic Chemistry", Section D, IUPAC Information Bulletin 31 (1973).

Von den 6 denkbaren kationischen P-P-Verbindungen aus Übersicht 1a) gibt es bis heute nur 2 Typen, nämlich solche, die beide P-Atome in ihren bevorzugten KZ 3 bis 5 enthalten. Die KZ-Kombination 4/3 sind die gut bekannten Biphosphonium(1+)- oder Phosphinophosphonium-Ionen, die ganz allgemein und leicht durch a) Addition eines Phosphins an ein Halogenphosphin (Tab.1: a+), b) durch Alkylierung der einfachen Biphosphine (Tab.1: b+) oder c) durch Alkylierung der Phosphoniumphosphinide (Tab.1: c+) erhalten werden können (3).



Stabile Phosphino-phosphoniumsalze werden nur erreicht, wenn das Phosphin $\text{R}_2^1\text{R}^2\text{P}$ stark, das zu bildende Anion $\text{X}^{\ominus}$ dagegen wenig nukleophil ist. Andernfalls bleiben die Reaktionen a) oder b) aus (Tab.1: a- bzw. b-), oder das nach Reaktion b) intermediär gebildete Phosphino-phosphoniumsalz zerfällt entsprechend dem für Reaktion a) gültigen Gleichgewicht in Phosphin und Halogenphosphin (Tab.1: b+/-a). Das Phosphin wird dann ev. mit überschüssigem Alkylierungsmittel R^2X zum Phosphoniumsalz $[\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{P}]\text{X}$ alkyliert [30,311].

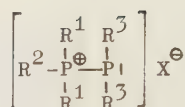
Das gleiche Strukturgerüst ergibt sich auch bei der bekannten Adduktbildung der Biphosphine oder eines Phosphonio-phosphinids [324] mit Borverbindungen unter innermolekularem Ladungsausgleich.



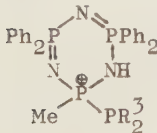
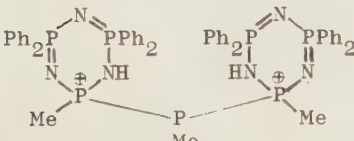
Die KZ-Kombination 4/5 sind die Phosphoranyl-phosphonium-salze, vertreten durch:



Tab.1: Dargestellte und nicht darstellbare
Phosphino-phosphoniumsalze (s.Text)



R ¹	R ²	R ³	X	Reaktionstyp u. -ergebnis	Lit.
Me	H	Me	Cl	a+, b+	312,313
Me	Me	Me	J	b+	30
Me	Me	Me, CF ₃	Cl	c+	96
Me	Me	Me, CF ₃	J	c+	96
Me	Me	CF ₃	Cl	b+/-a	314
Me	Me	Ph	J	a+	315
Me	Ph	Ph	Cl	a+	314
Me	NMe ₂	Me	Cl	a+	23
Me	NPMe ₃	Me	Cl	a+	178,216
Me	NPMe ₂ Ph	Me	Cl	a+	216
Me	NPPh ₃	Me	Cl	a+	216
Me	NPMe ₃	Ph	Cl	a+	216
Me	NSOMe ₂	Me	Cl	a+	178
Me	NS(NSiMe ₃)Me ₂	Me	Cl	a+	201
Me	NS(NSiMe ₃)Et ₂	Me	Cl	a+	201
Me	cp(CO) ₅ M	Me	Cl	a+	316
Et	Et	Me	Cl	a+	317,318
Et	Et	Et	Cl	a+	319
Et	Et	Et	J	a+, b+	30,319
Et	Et	Bu	Br	a+	319
Et	Et	Ph	Cl	a+	319
Et	Et	Me, Cl	Cl	a+	318
Et	Et	Ph, Cl	Cl	a+	318
Et	Et	Et, NEt ₂	Cl	a-	320
Et	NEt ₂	Et	Cl	a-	320
Et	NPMe ₃	Et	Cl	a+	216
Et	NPPh ₃	Et	Cl	a+	216
Et	NS(NSiMe ₃)Me ₂	Et	Cl	a+	216a
Et	NS(NSiMe ₃)Et ₂	Et	Cl	a+	216a
Pr	Pr	Me	Cl	a+	317,318
Bu	Et	Bu	J	b+	30
Bu	Bu	Me	Cl	a+	317,318
Bu	Bu	Me, Cl	Cl	a+	317,318
Bu ^t	Me	Bu ^t	J	b+/-a	321

R ¹	R ²	R ³	X	Reaktionstyp u. -ergebnis	Lit.
Hx ^c	Me	Hx ^c	J	b+/-a	322
Okt	Okt	Me	Cl	a+	317, 318
Ph	Me	Ph	Cl	a-	314
Ph	Me	Ph	J	b+/-a	322
Ph	Ph	J	J	a-	323
Ph	Ph	NMe ₂	AlCl ₄	a+	330
Ph	(CH ₂) ₆ Br	Ph	Br	b+/-a	325
Ph	NPMe ₃	Ph	Cl	a+	216
Ph	NPEt ₃	Ph	Cl	a+	216
Ph	NPMe ₂ Ph	Ph	Cl	a+	216
Ph	NPMePh ₂	Ph	Cl	a+	160
Ph	NPPh ₃	Ph	Cl	a+	216
Ph	NPPh ₃	Ph	Br	a+	143, 159
Ph	NPPh ₂ H	Ph	Cl	a+	119, 145a, 160, 216a
Ph	NPPh ₂ PPh ₂	Ph	Cl	a+	119
Ph	NPPh ₂ PPh ₂	Ph	J	a+	119
Ar	Cl	Ar	Cl	a+	106
OMe	OMe	NMe ₂	AlCl ₄	a+	324
OAr	OAr	J	J	a-	326
NMe ₂ , Me	Me	NMe ₂ , Me	J	b+/-a	327
 , Hx ^c	Me	 , Hx ^c	J	b+/-a	90
 , Ph	Me	 , Ph	J	b+/-a	91
NMe ₂	Cl	NMe ₂ , Cl	AlCl ₄	a+	328, 329
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂ , Cl	AlCl ₄	a+	328, 329
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂ , Cl	GaCl ₄	a+	329
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	F	a-	329
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	AlCl ₄	a+	328, 329
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	PF ₆	a-	329
		Me	Cl	a+	300
		Me, Ph	Cl	a+	300
		Ph	Cl	a+	300
		2 Cl		a+	300

Diese Verbindungen entstehen im ersten Fall durch Alkylieren von P_2J_4 [331], im zweiten aus Triphenylphosphin und Halogen [332]. Die vorgeschlagene Struktur ist nicht gesichert und muß angezweifelt werden. Eine plausible Alternative stellt die Formulierung des Kations als $R_3P-X-PR_3^+$ dar [333], isoster mit dem strukturell gesicherten $Ph_3P-Te-PPh_3$ [334].

Anionische Kombination der Strukturelemente aus Übersicht 1a) (ohne π -Bindungsanteile des Phosphors) ist noch nicht bekannt geworden (vgl. hierzu aber S.11).

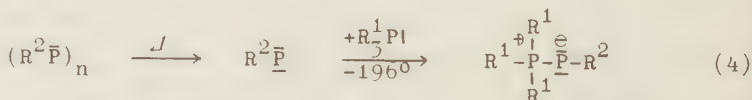
Bei den betainartigen Molekülen aus Übersicht 1a), die auf den beiden P-Atomen entgegengesetzte Ladungen tragen, ist zuerst die KZ-Kombination 2/2 zu erwähnen. Michaelis und Köhler formulierten 1877 eine Verbindung der Zusammensetzung PhP in Analogie zum Azobenzol als Phosphobenzol [335].



Erst nahezu 90 Jahre später konnte durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, daß die Verbindung ein Ringsystem $(PhP)_5$ ist [336]. Ganz sinnlos ist eine $(RP)_2$ trotzdem nicht, weil man bei der Thermo- oder Photolyse von Cyclophosphinen $(RP)_n$ mit $R = CF_3, Ph$ in Gegenwart von Dienen [337] oder Acetylenen [338,339] ihre Cycloadditionsprodukte erhält. Ein kritischer Überblick über all diese Bemühungen, ein Phosphiniden RP bzw. sein Dimeres zu fassen, wurde 1975 von U.Schmidt verfaßt [340].

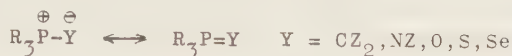
Die Betainkombinationen 2/4 und 2/6 sind unbekannt.

Schon seit längerer Zeit kennt man die KZ-Kombination 4/2. Man erhält sie durch Abfangen der bei der Thermolyse der entsprechenden Cyclophosphine gebildeten Phosphiniden-Bruchstücke mit Phosphin nach (4).

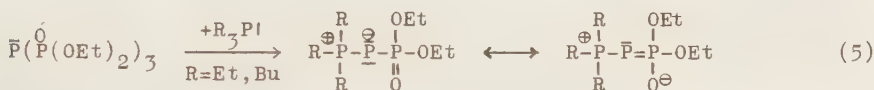


R^1_2	Me ₃	Bu ₃	Me ₂ , NMe ₂	Me ₃
R^2	CF ₃	CF ₃	CF ₃	C ₂ F ₅
Lit.	341	341	139	342

Durch stark elektronenziehende Reste am zweifachkoordinierten P-Atom gewinnen diese Phosphonio-phosphinide eine gewisse Stabilität. Obwohl analog zu den Verbindungen



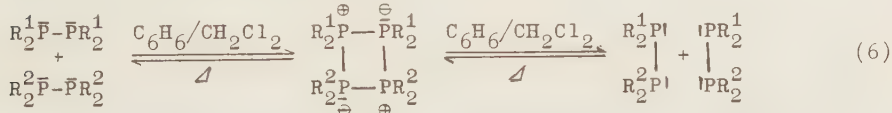
dürfte die Ylen-Struktur hier nur von untergeordneter Bedeutung sein. Als mesomer elektronenziehender Rest kann auch eine Acylgruppe dienen, z.B. in Form einer Phosphorylgruppe. Diese neuen Phosphonio-phosphinide sind erhältlich aus dem Tris(diethoxyphosphoryl)phosphin durch Einwirkung eines Phosphins R_3P nach (5) [343].



Die KZ-Kombination 4/4 ist nicht als beständige Verbindung verwirklicht, obwohl Phosphine mit Substituenten unterschiedlicher Elektronegativität sicherlich solche Addukte als Zwischenstufen bilden können [314].



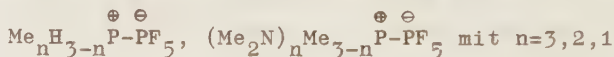
Gezeigt wurde diese Wechselwirkung zwischen Biphosphinmolekülen nach (6) in einer drastischen Veränderung ihrer charakteristischen 1H -NMR-Spektren durch Lösungsmiteleinflüsse. In einem Me_4P_2/Ph_4P_2 -Gemisch findet man nach einigen Tagen nur noch die Signale des unsymmetrischen Biphosphins Me_2P-PPh_2 [344].



R^1	Me	Me, Ph	Me	Me	Et	Et	HxC	Ph
R^2	Me	Me, Ph	Ph	CF ₃	Ph	HxC	Ph	OEt
Lit.	344	344	344	315	82	82	82	345

Andererseits symmetrisieren sich unsymmetrische Biphosphine $R_2^1P-PR_2^2$ unter Temperaturbelastung intermolekular in umgekehrter Richtung zu den symmetrischen [82,315,345]. Für einen denkbaren radikalischen Mechanismus dieser Reaktion finden sich keine Anhaltspunkte.

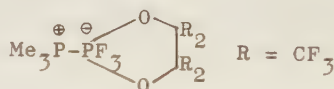
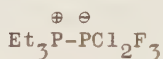
Die KZ-Kombination 4/6 verkörpern die Phosphonio-phosphate(V), Addukte aus Phosphinen und Fluorphosphoranen. Sie sind bemerkenswert wegen ihrer sehr großen Kopplungen $^1J_{PP} = 700 \dots 800$ Hz.



Lit.

346

347



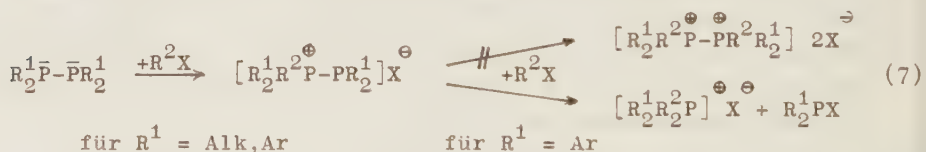
Lit.

348

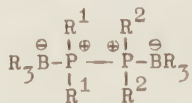
349

Die Existenz von P-P-Verbindungen mit zwei gleichartigen Ladungen auf den beiden P-Atomen ist wegen der damit verbundenen Abstoßung ziemlich unwahrscheinlich.

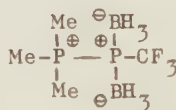
Die Darstellung von Biphosphonium(2+)-salzen nach (7) mit der KZ-Kombination 4/4 ist mehrmals ohne Erfolg versucht worden:



Die Biphosphine lassen sich für $R = \text{Alk}$ nur einmal alkylieren zu den Phosphino-phosphoniumsalzen (vgl. Tab.1), auch bei Überschuß an Alkylierungsmittel [30,350]. Für $R = \text{Ar}$, tritt nach der Alkylierung eine Spaltung der P-P-Bindung ein. Das entstehende Phosphin wird zum Phosphoniumsalz alkyliert [30,311]. Nur bei innermolekularem Ladungsausgleich läßt sich dieses Strukturgerüst verwirklichen im zweifachen Addukt von Borverbindungen an Biphosphine oder Phosphoniophosphinide [330].

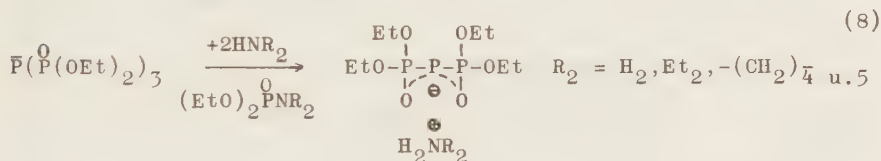


und

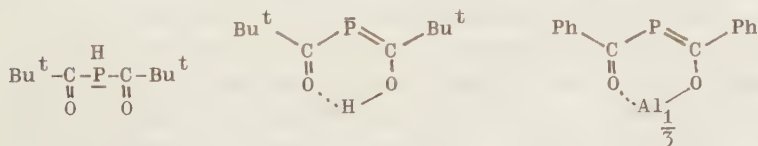


Bezieht man die in Übersicht 1b) und c) gezeigten Strukturelemente für P-Verbindungen mit π -Bindungsanteilen in die Betrachtung mit ein und kombiniert sie über eine Einfachbindung mit sich selbst oder mit den Strukturelementen für P-Verbindungen aus Übersicht 1a), so ergeben sich weitere 84 Möglichkeiten für Verbindungen mit P-P-Gerüst. Sie gehören jedoch fast alle ins Reich der Utopie. Wie bereits erwähnt, lassen sich die so zustandegewonnenen Formeln durch Grenzformeln mit "aufgerichteter" Doppelbindung ergänzen und auf die schon besprochenen Strukturen zurückführen.

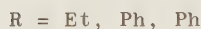
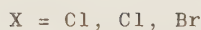
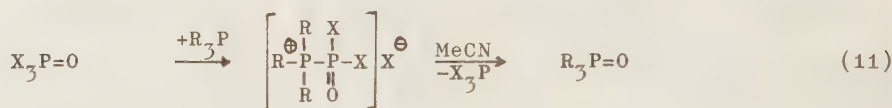
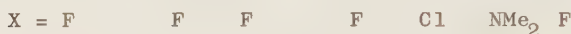
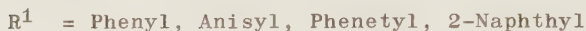
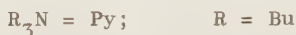
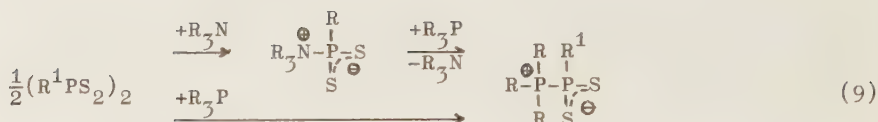
In Ergänzung zu der vorhin gezeigten Verbindung mit der KZ-Kombination 4/2 ist hier eine weitere solche zu erwähnen, die ebenfalls aus dem Tris(diethoxyphosphoryl)-phosphin erhalten werden kann durch Einwirkung eines Amins nach (8) [351].



Hier ist das zweifachkoordinierte P-Atom im Phosphinid-anion durch zwei Phosphorylgruppen stabilisiert. Es ist bislang das einzige anionische P-P-Gerüst und vergleichbar den Diacylphosphinen, deren Wasserstoff ausgesprochen sauer ist [352].



Die KZ-Kombination 4/4 ist in Form von Betainen oder von Salzen bekannt. Sie entstehen durch Anlagerung eines Phosphins R_3P an Perthiophosphonsäureanhydride in (9) [353] bzw. Phosphorylhalogenide in (11) [355], sowie durch Verdrängung eines Amins R_3N durch ein Phosphin R_3P in (9) und (10) [353, 354]:



Die Phosphoryl-phosphoniumsalze zersetzen sich leicht, z.B. beim Lösen in Acetonitril, in Halogenphosphin und Phosphinoxid, so daß letzten Endes eine Chalkogenübertragung resultiert. Das gleiche Ergebnis bringt der Einsatz von Thiophosphorylhalogeniden (PSX_3 statt POX_3), ohne daß eine salzartige Zwischenstufe beobachtet wird. Die Darstellung von Phosphinyl-phosphoniumsalzen durch S-Anlagerung an Phosphino-phosphoniumsalze [30] oder durch Alkylierung von Tetraphenylbiphosphinmonoxid gelang nicht [84]. Das Ganze läßt sich beschreiben durch ein Gleichgewicht der allgemeinen Form



dessen Lage und damit der Verbleib des Chalkogens Y von dessen Natur und der der Substituenten R^1 bzw. R^2 an den Phosphinen abhängt ; R^1 und R^2 beeinflussen die Nukleophilie der Phosphine. In einigen Fällen können eben Zwischenstufen des Gleichgewichts beobachtet und isoliert werden.

In großer Zahl vorhanden sind die einfach oder zweifach oxidierten Biphosphine mit den KZ-Kombinationen 3/4 und 4/4 (s.Tab. 3 und 4)



Diese sind im Abschnitt B der Gegenstand näherer Betrachtung.

F Zusammenfassung

Teile A und B (Literaturauswertung)

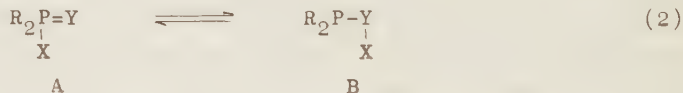
I. Phosphor tritt in seinen Verbindungen 1- bis 6-fach koordiniert auf, und an sich könnte sich durch Verknüpfen dieser Strukturen über eine einfache PP-Bindung eine große Vielfalt von Diphosphorverbindungen herleiten. Tatsächlich sind jedoch bis heute nur wenige Typen verwirklicht. Die meisten stellen lediglich Kuriosa der Phosphorchemie dar (s. Anhang S. 155). Einzig die Verbindungen, die den Phosphor in seiner bevorzugten Koordination 3 und 4 enthalten, sind mannigfach vertreten, nämlich die Biphosphine (Diphosphane) und deren einfach- und zweifachoxidierte Derivate (s. A 1. und 2.).

II. Die beiden letztgenannten (A) und ihre Isomerie (1) zu den Y-verbrückten Diphosphorverbindungen (B) sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.



Y, Y' = O, S, Se; NZ, PZ; CZ₂

Diese Isomerie, hier mit X = R₂P und R₂PY', ist Teil der in der Phosphorchemie geläufigen 1.2-Isomerie allgemeiner Art (2)



Y = O, S, Se; NZ, PZ; CZ₂

Die Lage dieses Gleichgewichts hängt von R und Y und von X ab. Für X = H (Prototropie) ist seine Einstellung stets gewährleistet. Für Y = O und S liegt das Prototropiegleichgewicht in der Regel bei Form A. Für Y = NZ finden sich beide Isomere; Reste Z mit starkem Acceptorcharakter begünstigen dabei die Form A, Reste R mit Donoreigenschaft wirken hierauf unterstützend. Für Y = CZ₂ ist Form B bekannt, eine Umstimmung des Gleichgewichts mittels Z und R ist gemeinhin nicht möglich (s. A 3.).

Zusammenstellung 1: Auftreten der Isomeren $R_2^1P-PR_2=Y$ (A)^a
und $R_2P-Y-PR_2^1$ (B)^a in Abhängigkeit von Y und R

R \ Y	O	S	Se	NAc	NZ ^b	PZ ^b	CAC ₂	CHAc	CH ₂
CF ₃	B	B	B		B	B			
F	B	B	B		B	B			B
Cl					B				B
J		A	A		B				
OAlk	<u>B</u>	A			B			B	B
NAlk ₂	<u>A</u>				B	B			B
Bu ^t	<u>B</u>	B							
Alk ⁱ	A	A, B			<u>B</u>			B	B
Alk	A	A		A	B	B	A	A	B
Ph	A	A, B		A	B	B			B

^a A bzw. B: nur diese Form bekannt, darf als die thermodynamisch stabilere gelten

A, B : beide Isomere bekannt, keine thermodynamische Entscheidung getroffen

A bzw. B: auch Gegenstück B bzw. A bekannt, das jedoch in A bzw. B umlagert

^b Z unterschiedlich NMe₂, H, Alk, Ar

Zusammenstellung 2: Auftreten der Isomeren $Y'=R_2^1P-PR_2=Y$ (A)^a
und $R_2P-Y-PR_2^1=Y'$ (B)^a in Abhängigkeit von Y'/Y und R

R \ Y'/Y	O/O	S/O	S/S	O/NAc	O/NAlk	S/NAc	S/NAlk	NZ/NZ	O/CH ₂	S/CH ₂
CF ₃			B							
F	B		B		B					
Cl	B				B		B		B	B
J			A							
OAlk	<u>B</u>	A, B	A		B		B			B
NAlk ₂	A		A							
Bu ^t			A							
Alk ⁱ			A						B	
Alk	A	A	A			A			A	
Ph	A, B	A	A		B	A	B		A	

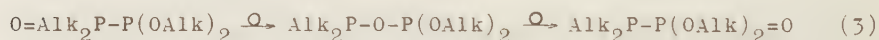
^a s. Zusammenstellung 1

^b Z unterschiedlich SiR₃, Ac

III. Bei weniger beweglichen Resten $X \neq H$ muß ein aufgefundenes Isomer nicht thermodynamisch begünstigt, es kann kinetisch bedingt sein. Die jeweils über 300 Verbindungen für $X = R_2^1P$ und R_2^1PY' in (1) sind bisher ohne Zusammenhang gewesen; sie sind jetzt erstmalig in Tabellen (3 und 4) einander gegenübergestellt. Gleichzeitig sind die Synthesen dieser Verbindungen erfaßt und ausgewertet.

IV. Für $X = R_2^1P$ (Tab.3) dürfen die Isomeren A bzw. B aus (1) in Abhängigkeit von Y und einer repräsentativen Auswahl von R entsprechend Zusammenstellung 1 als thermodynamisch begünstigt angesehen werden.

Für $Y = O$ (s. B 2.5.1.1.) bedingen demnach elektronenziehende Reste die POP-, elektronenschiebende die PPO-Struktur. Dabei ermöglicht die Konzentration verschiedener Reste R am gleichen Phosphor bei genügend feiner Abstufung tatsächlich ein ausgewogenes Gleichgewicht entsprechend (1). Die Stabilität der an den P-Atomen ungleich gemischtsubstituierten Isomeren gibt einen differenzierten Einblick zum Einfluß von R; sie nimmt z.B. in (3) in der angegebenen Richtung zu.



Die Scheidegrenze zwischen PPO- und POP-Struktur als thermodynamisch stabile Alternativen liegt bei 1 Alkyl- und 3 Alkoxyresten.

Für $Y = S$ (s. B 2.5.1.2.) findet man die gleiche Tendenz wie für $Y = O$, jedoch noch stärker zur PPS-Struktur hinneigend. Vom elektronischen Einfluß her gesehen, bleibt die PSP-Struktur auf stärkst elektronegative Reste R beschränkt. Die Stabilitätsabstufung ungleich gemischtsubstituierter Isomere entspricht der in (3) (das Mittelglied tritt nicht auf).

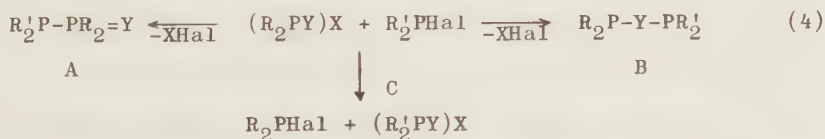
Hinsichtlich der sterischen Wirkung der Reste R führt ein Ansteigen der räumlichen Behinderung für $Y = S$ schneller zu einer Destabilisierung der PPY-Struktur als für $Y = O$. Bei entsprechend feiner Abstufung sind auch hier Gleichgewichte entsprechend (1) beobachtbar (s. B 2.5.1.1. und 2.5.1.2.).

Für $Y = NZ$ (s. B 2.5.1.3.) erweist sich wie bei der Prototropie der Einfluß von Z für wichtiger als der von R . Zur Stabilisierung der PPN-Struktur sind $-M$ -Reste Z erforderlich, am besten Acylreste; andernfalls ist die PNP-Struktur die stabilere. An den P -Atomen ungleich gemischtsubstituierte Isomere verhalten sich in ihrer Stabilität umgekehrt wie die O - und S -Analoge in (3) (das Mittelglied tritt ebenfalls nicht auf). Für $Y = CZ_2$ ist die Stabilisierung der PPC-Struktur nur mit einem Trifluormethylsulfonyl- oder zwei Carboalkoxyresten am Kohlenstoff gelungen.

V. Für $X = R_2^1PY'$ (Tab.4) ergibt sich in Zusammenstellung 2 ein ähnliches, wenngleich wesentlich lückenhafteres Bild. Die gegenüber $X = R_2^1P$ noch geringere Mobilität der Reste $X = R_2^1PY'$ bedingt die hohe kinetische Stabilität beider Isomere, sie ist von der thermodynamischen kaum zu unterscheiden. In der O/S -Kombination für Y/Y' geht immer der Sauerstoff in die Y -Brücke; ebenso Stickstoff und Kohlenstoff als Y in ihren Y/Y' -Kombinationen mit Sauerstoff oder Schwefel.

VI. Entsprechend der herabgesetzten Mobilität der Reste $X = R_2^1P$ und erst recht R_2^1PY' können durch geeignete Wahl der Synthesemethode und Einhalten milder Reaktionsbedingungen auch thermodynamisch ungünstige Isomere dargestellt werden.

Bei den Synthesen $P^{III} + P^{III}$ (s. B 2.1. und Übersicht 2) wird in (4) das Ergebnis der Umsetzung $(R_2PY)X$ ($X = H, SiMe_3, Alk$) mit $R_2^1P^1Hal$ (auch $R_2^1PNAlk_2$) durch die relative Nukleophilie von P und Y im Substrat gesteuert

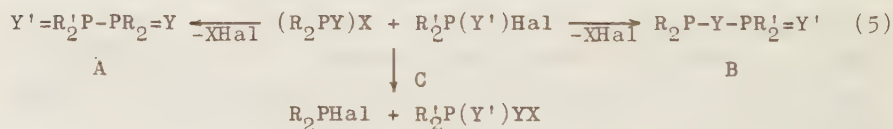


Die durch die Basizitätsabstufung der Reaktanden gesteuerte konkurrierende Austauschreaktion C kompliziert das Reaktionsgeschehen beträchtlich, besonders für $X = Alk$ (s. B 2.1.1.).

Für die Umsetzung mit $X = H$ in (4) ist in der Regel der Zusatz einer Hilfsbase nötig. Das Ergebnis der Reaktion hängt von der im Prototropiegleichgewicht (2) vorliegenden Form bzw. vom Deprotonierungsvermögen der Hilfsbase ab. Für $Y = O$ werden dabei in (4) als Produkt kinetischer Kontrolle Diphosphinooxane B erhalten, für $Y = S$ jedoch fast nur Biphosphinmonosulfide A. Für $Y = NZ$ beobachtet man überwiegend Diphosphinoamine B und nur mit stark acidifizierendem Z Biphosphinmonimide A. Trotzdem dürften letztere allgemein das Primärprodukt kinetischer Kontrolle sein.

Nach Deprotonierung des Substrats kann sich die P/Y-Ambivalenz des Anions $R_2P-Y^{\ominus}$ bei der Reaktion mit R'_2PHal frei entfalten. Entsprechend der weich/weich-Beziehung der P-Atome werden jetzt als Produkt kinetischer Kontrolle stets einfachoxidierte Biphosphine A mit PPY-Struktur erhalten (s. B 2.1.3.).

Auch bei den Synthesen $P^{III}+P^V$ (s. B 2.2. und Übersicht 3) ermöglicht in (5) die Reaktion von $(R_2PY)X$ ($= H, SiMe_3, Alk$) mit $R'_2P(Y')Hal$ die Produkte A oder B in Konkurrenz zur Austauschreaktion C.



Gegenüber (4) wird das Ergebnis in (5) zusätzlich durch die Abwandlung der Halogenverbindung durch Y' beeinflusst. Das im Vergleich zu R'_2PCl härtere $R'_2P(O)Cl$ führt vorwiegend zu O-Verbrückung (s. B 2.2.1., 2.2.2. und 2.2.3.), das noch weiche $R'_2P(S)Cl$ ergibt dagegen PP-Verknüpfung (s. B 2.2.3.). Die Umsetzungen von Phosphinen R_2PYX ($YX = OR, NR_2$) mit Phosphonsäureanhydriden $(RPY'_2)_n$ ($Y' = O, S$) lassen sich analog interpretieren (s. B 2.2.1.).

VII. Die Beachtung kinetischer und thermodynamischer Gesichtspunkte bei Synthese und Stabilität der Isomeren A und B aus (1) wird bestätigt durch die für $X = R'_2P$ in beiden Richtungen möglichen Umlagerungen. Die instabilen Isomeren, soweit zugänglich, lagern besonders leicht in Anwesenheit elektrophiler Katalysatoren (etwa des eingesetzten R'_2P-Hal) um. Bei entsprechender Sub-

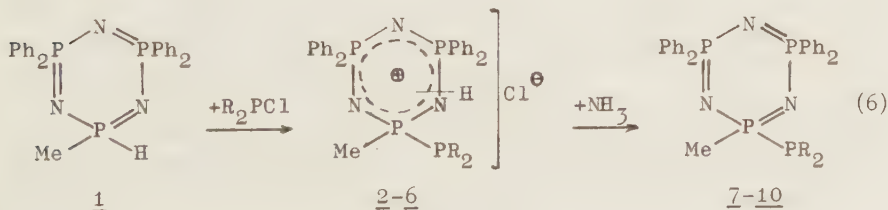
stituentenwahl sind temperaturabhängige Gleichgewichte möglich (vgl. IV.). Für $X = R_2'PY'$ sind fast keine Umlagerungen bekannt (vgl. V.). Bei allen Umlagerungen spielt die Biphilie des P^{III} -Atoms die ausschlaggebende Rolle.

VIII. Das entworfene Bild der Isomerie entsprechend (1) ist durch zahlreiche Veröffentlichungen der letzten 10 Jahre ermöglicht worden. Für $X = R_2'P$ mit $Y = O$ und S ist es schon ziemlich klar und verlässlich. Für $Y = NZ$ und CZ_2 sind die offenen Fragen jedoch nur durch weitere intensive Bemühungen in dieser Richtung zu beantworten. Das Material für $X = R_2'PY'$ bedürfte in entscheidenden Punkten dringend der Überprüfung und Ergänzung.

IX. In PP-Ring- und -Käfigverbindungen ist die hier diskutierte P/Y 1,2-Isomerie, die Veränderungen der Ringgröße mit sich brächte, gegenstandslos. Strukturbestimmend ist die Ringgröße, meist der Fünfring (s. B 3.).

Teil C (Experimentalergebnisse)

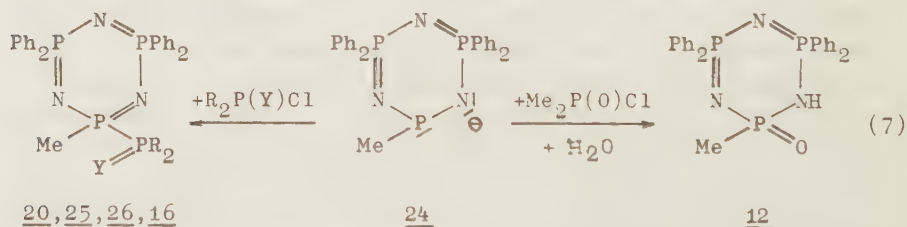
X. Einen Sonderfall des prototropen ($A \rightleftharpoons B$)-Systems in (2) stellt das 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^3 -phosphazen) 1 dar. Im Sinn der hier behandelten Thematik wird es zunächst mit Monochlorphosphinen als Elektrophilen umgesetzt. Im 1. Reaktionsschritt entstehen 2-Phosphino-cyclophosphazenumchloride 2-6 (Biphosphinmonimid-hydrochloride sind ansonsten nicht beständig). Mit NH_3 können sie zu den 2-Phosphinocyclophosphazenen 7-10 deprotoniert werden. Eine PN-Verknüpfung wird nicht beobachtet (s. C 1.)



Bei Biphosphinimiden gibt die Kopplung $^1J_{PP}$ allgemein Aufschluß über die elektronische Belastung durch den N-ständigen Rest und damit über ihre Stabilität gegenüber den Diphosphinoamin-Isomeren. Die extrem niedrigen Werte für 7-10 lassen auf eine spezielle Stabilisierung der PP-Form durch den Cyclotri(phosphazenen)-Ring schließen (s. C 1.1.). Umlagerung zu den Isomeren wird nicht beobachtet. Phosphinierung (als unerwünschte Folge-reaktion) und Methylierung erfolgen am exocyclischen P-Atom und führen zur Spaltung der PP-Bindung. Schwefelung führt zu speziellen Biphosphinimidsulfiden (s. C 1.2.).

Umsetzungen von 1 mit $MePCl_2$ und $P(NMe_2)_3$ ergeben durch Verknüpfung zweier Cyclophosphazenenringe über eine P-Brücke erstmals Verbindungen mit Triphosphin-diimid-Struktur (s. C 2.).

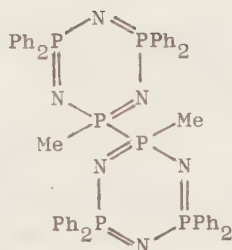
XI. Mit Phosphinylchloriden $R_2P(Y)Cl$ läßt sich 1 nur in Form seines Anions 24 zur Reaktion bringen (s. C 3.1.). Für $Y = S$ und NTos werden die 2-Phosphinyl-cyclophosphazene erhalten. Das harte $Me_2P(O)Cl$ ergibt jedoch das Cyclotri(phosphazan)dienon 12, dessen Entstehung über eine primäre PN-Verknüpfung interpretiert worden kann (s. C 3.2.).



In den NMR-Spektren der 2-Phosphinyl-cyclophosphazene ist das AB-System der PP-Gruppierung weitgehend in Richtung auf den A_2 -Fall entartet, ein in der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bis heute einmaliger Fall. Die Entartung kann in einem Fall durch ein Verschiebungsreagenz aufgehoben werden. Die Kopplungen $^1J_{PV}$ sind vergleichsweise groß, was sich auf die Abweichung des $\angle NPN$ im Cyclophosphazenen vom Tetraederwinkel zurückführen läßt (s. C 3.2.1.).

XII. Mit dem 2-Chlor-cyclophosphazen 13 als speziellem Phosphinylchlorid läßt sich die PP-Verknüpfung zweier Phosphazenringe zum Bi[cyclotri(phosphazen)yl] erreichen (s. C 3.3.).

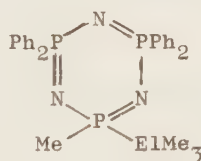
Seine NMR-Spektren sind "deceptively simple" (s. C 3.3.1.). Seine Strukturanalyse bestätigt den symmetrischen Molekülaufbau; in der PP-Bindung liegt ein Symmetriezentrum. Die Struktur ist der anderer zweifachoxidierten Biphosphine vergleichbar (s. C 3.3.2.).



16

XIII. Über das Phosphazen-Anion 24 sind erstmals auch ein Trimethylsilyl- und -stannyl-cyclophosphazen zugänglich.

Die Kopplung $^2J_{\text{P}^{\text{VCH}}}$ dieser Verbindungen ist besonders klein. Ein Diagramm zeigt, daß sie mit der



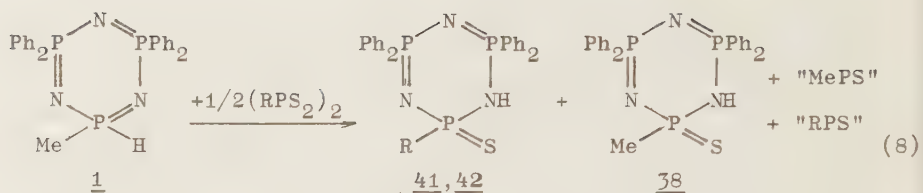
El = Si $\frac{32}{33}$
Sn $\frac{32}{33}$

Elektronegativität des anderen

Substituenten am Methylphosphor ansteigt. Die an sich bekannte Abhängigkeit der Kopplung $^2J_{\text{PNP}}$ wird durch diese Cyclophosphazene mit Substituenten bisher geringster Elektronegativität erweitert und bestätigt den vorausgesagten Vorzeichenwechsel. Die erstmal gemessene Kopplung $^1J_{\text{PSn}}$ tetrakoordinierten Phosphors setzt sich entsprechend dem gestiegenen s-Anteil in Bindungen des P^{V} deutlich von vergleichbaren des P^{III} ab (s. C 4.1.).

XIV. Die Umsetzung von 1 mit Perthiophosphonsäureanhydriden ergibt Cyclotri(phosphazen)dienthione, überraschenderweise unter teilweisem Me/R-Austausch (s. C 5.).

Dieser Austausch in (8) läßt sich unter der Annahme verstehen, daß der Phosphazenring geöffnet und unter Austausch der ganzen



P(2)-Gruppierung wieder geschlossen wird. Dieses Verhalten entbehrt bislang jeder Parallele im Bereich der Cyclophosphazene und dürfte an die Fähigkeit des Hydrido-cyclophosphazens zur Prototropie gebunden sein.

G Literaturverzeichnisse

1. Literaturverzeichnis zu den Tabellen 3 und 4

-1951

- 1 A.E.Arbusov und B.A.Arbusov, Z.Obshch.Khim. 2,371(1932); Chem.Ber. 65,195(1932)
- 2 E.F.Engelke (Cities Service Oil Comp.) A.P. 2403792(1942) C.A.40,6099(1946)
- 3 M.I.Kabachnik und E.S.Shepeleva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1949, Nr.1,56; C.A. 43,5739(1949)

1952

- 4 G.W.Anderson, J.Blodinger und A.D.Welcher, J.Amer.Chem.Soc. 74,5309(1952)
- 5 N.S.Corby, G.W.Kenner und A.B.Todd, J.Chem.Soc. 1952,3669

1953

- 6 B.A.Arbusov, K.V.Nikonorov, O.N.Fedorova, G.M.Vinokurova und Z.G.Shishova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 91,817(1953); C.A.48,1053b(1954)
- 7 Marianne Baudler, Z.Naturforsch. 8b,326(1953)
- 8 B.Blaser, Chem.Ber. 86,563(1953)
- 9 R.J.Wagner und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 75,3869(1953)

1954

- 10 B.A.Arbusov, P.I.Alimov, M.A.Zvereva, I.D.Neklesova und M.A.Kudrina, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1954,1047; C.A.50,216d(1956)
- 11 Marianne Baudler, Z.Naturforsch. 9b,447(1954)

1955

- 12 B.A.Arbusov und P.I.Alimov, Izv.Akad.Nauk SSSR 1955,249; C.A.50,3215a(1956)
- 13 B.A.Arbusov, K.V.Nikonorov, G.M.Vinokurova, O.N.Fedorova und Z.G.Shishova, Izv.Kazansk.Filiala Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.Nauk 1955, Nr.2,3; C.A.52,241i(1958)
- 14 S.Goldschmidt und H.L.Krauss, Liebigs Ann.Chem. 595,193(1955)
- 15 H.Remy und H.Falius, Z.Anorg.Allg.Chem. 282,217(1955)
- 16 G.Schrader (Farbenfabr.Bayer,Leverkusen), DAS 1022048(1955); C.1958,11061

1956

- 17 A.E.Arbusov und F.G.Valitova, Izv.Akad.Nauk SSSR 1956,681; C.A.51,1877a(1957)
- 18 Marianne Baudler, Z.Anorg.Allg.Chem. 288,171(1956)
- 19 W.Kuchen und H.Buchwald, Angew.Chem. 68,791(1956)

1957

- 20 B.A.Arbusov, N.I.Ripoloshenskij und M.A.Zvereva, Bull.Acad.Sc.USSR 1957,189
- 21 H.Reinhardt, D.Bianchi und D.Möller, Chem.Ber. 90,1656(1957)

1958

- 22 B.A.Arbusov, N.I.Ripoloshenskij und M.A.Zvereva, Bull.Acad.Sc.USSR 1958,685
- 23 A.B.Burg und P.J.Slota jr., J.Am.Chem.Soc. 80,1107(1958)

- 24 P.C.Crofts, J.H.H.Markes und H.N.Rydon, J.Chem.Soc. 1958,4250
25 W.Mahler und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 80,6161(1958)
26 W.Kuchen und H.Buchwald, Chem.Ber. 91,2871(1958)
1959
27 Marianne Baudler, Z.Naturforsch. 14b,464(1959)
28 B.Blaser und K.H.Worms, Z.Anorg.Allg.Chem. 301,18(1959)
29 P.J.Christen, L.M.v.d.Linde und F.N.Hooge, R.78,161(1959)
30 K.Issleib und W.Seidel, Chem.Ber. 92,2681(1959)
30a K.Issleib und A.Tzschach, Chem.Ber. 92,704(1959)
31 W.Kuchen und H.Buchwald, Angew.Chem. 71,162(1959)
32 L.Maier, Angew.Chem. 71,575(1959)
32a H.Remy und H.Falius, Chem.Ber. 92,2199(1959)
1960
33 P.I.Alimov und O.N.Fedorova, Bull.Acad.Sc.USSR 1960,1846
34 J.E.Griffiths und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 82,1507(1960)
35 C.Krawiecki und J.Michalski, J.Chem.Soc. 1960,881
36 W.Kuchen und H.Buchwald, Angew.Chem. 72,210(1960)
37 H.Niebergall, Angew.Chem. 72,210(1960)
38 H.Nöth und H.J.Vetter, Naturwissenschaften 47,204(1960)
1961
39 J.Cheymol, P.Chabrier und M.Selim, C.r.253,2075(1961)
40 K.Issleib und D.Jacob, Chem.Ber. 94,107(1961)
41 L.Maier, Chem.Ber. 94,3043(1961)
42 J.Michalski, T.Modro und A.Zwierzak, J.Chem.Soc. 1961,4904
43 H.Nöth und H.J.Vetter, Chem.Ber. 94,1505(1961)
1962
44 J.E.Griffiths und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 84,3442(1962)
44a W.Hewertson und H.R.Watson, J.Chem.Soc. 1962,1490
45 W.Kuchen, H.Buchwald, K.Strolenberg und J.Metten, Liebigs Ann.Chem. 652,28(1962)
46 L.Maier, J.Inorg.Nucl.Chem. 24,275(1962)
47 L.Maier, Helv.Chim.Acta 45,2381(1962)
48 H.Niebergall und B.Langenfeld, Chem.Ber. 95,64(1962)
49 K.A.Pollart und H.Y.Harwood, J.Org.Chem. 27,4444(1962)
1963
50 Lucretia Almasi und L.Pakucz, Chem.Ber. 96,2024(1963)
51 Marianne Baudler, G.Fricke, K.Fichtner und G.Wetter, Naturwissenschaften 50,548(1963)
52 E.Maruszewska-Wieczorkowska und J.Michalski, Rozniki Chem. 37,1579(1963); C.A.60,9134f(1964)
53 R.P.Nielsen und H.H.Sisler, Inorg.Chem. 2,753(1963)
54 D.Samuel und B.L.Silver, J.Org.Chem. 28,1155(1963)
55 W.Seidel und K.Issleib, Z.Anorg.Allg.Chem. 325,113(1963)
56 E.Wiberg und L.van Ghemen, Angew.Chem. 75,814(1963)
1964
57 E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1964, Suppl.1,5584
58 A.B.Burg und K.Joshi, J.Am.Chem.Soc. 86,353(1964)
59 A.B.Burg und J.F.Nixon, J.Am.Chem.Soc. 86,356(1964)
60 R.G.Cavell und H.J.Emeléus, J.Chem.Soc. 1964,5825

- 61 J.Cheymol, P.Chabrier und G.Cheymol, Therapie 19,227(1964); C.A.62,11038b(1965)
- 62 P.C.Crofts und K.Gosling, J.Chem.Soc. 1964,2486
- 63 V.I.Evdakov, L.I.MizraKh und L.Yu.Sandalova, J.Gen.Chem.USSR 34,3165(1964)
- 64 G.Ewart, A.P.Lane, J.Mc Kechnie und D.S.Payne, J.Chem.Soc. 1964,1543
- 65 S.Frazier, R.Nielsen und H.Sisler, Inorg.Chem. 3,392(1964)
- 66 R.K.Harris und R.G.Hayter, Canad.J.Chem. 42,2282(1964)
- 67 P.A.Kirpichnikov, N.A.Mukneneva, A.N.Pudovik und L.M.Yartseva, J.Gen.Chem.USSR 34,1693(1964)
- 68 J.Michalski und A.Zwierzak, Proc.Chem.Soc.(London) 1964,80
- 69 S.Ohashi, Top.Phosph.Chem. 1,113, Interscience Publishers Inc., New York 1964
- 70 L.D.Quin und H.G.Anderson, J.Am.Chem.Soc. 86,2090(1964)
- 71 R.Schmutzler, Inorg.Chem. 2,421(1964)
- 72 K.D.Schwenke, Faserforschung u.Textiltechnik 15,297(1964); C.A.62,1560f(1965)
- 73 A.Zwierzak, Bull.Acad.Pol.Sc. 12,235(1964); C.A.61,5502f(1964)
- 1965
- 74 P.I.Alimov, O.N.Fedorova und L.N.Levkova, Bull.Acad.Sc.USSR 1965,1172
- 75 A.B.Burg und K.Gosling, J.Am.Chem.Soc. 87,2113(1965)
- 76 A.B.Burg und J.Heners, J.Am.Chem.Soc. 87,3092(1965)
- 77 J.Cheymol, Nguyen-Thanh-Thuong, Med.Pharmacol.Exptl. 12,333(1965); C.A.63,13311f(1965)
- 78 D.F.Clemens und H.H.Sisler, Inorg.Chem. 4,1222(1965)
- 78a A.H.Cowley und H.Steinfink, Inorg.Chem. 4,1827(1965)
- 79 J.P.Ebel und F.Hossenlopp, Bull.Soc.Chim.France 1965,2219
- 80 E.Fluck und K.Issleib, Chem.Ber. 98,2674(1965)
- 81 D.Houalla, M.Sanchez und R.Wolf, Bull.Soc.Chim.France 1965,2368
- 82 K.Issleib und Kriemhild Krech, Chem.Ber. 98,1093(1965)
- 83 K.Issleib und Kriemhild Krech, Chem.Ber. 98,2545(1965)
- 84 J.Mc Kechnie, D.S.Payne und W.Sim, J.Chem.Soc. 1965,3500
- 84a L.Maier, Helv.Chim.Acta 48,1034(1965)
- 85 J.Michalski, W.Stec und A.Zwierzak, Bull.Acad.Pol.Sc. 13,677(1965); C.A.64,11075e(1966)
- 86 J.Michalski, W.Stec und A.Zwierzak, Chem.Ind. 1965,347
- 87 J.Michalski, Z.Tulimowski und R.Wolf, Chem.Ber. 98,3006(1965)
- 88 J.Michalski und A.Zwierzak, Bull.Acad.Pol.Sc. 13,253(1965); C.A.63,14688e(1965)
- 89 L.I.MizraKh, V.P.Evdakov und L.Yu.Sandalova, J.Gen.Chem.USSR 35,1865(1965)
- 90 W.Seidel, Z.Anorg.Allg.Chem. 335,316(1965)
- 91 W.Seidel, Z.Anorg.Allg.Chem. 341,70(1965)
- 92 J.H.Wiersma und A.A.Sandoval, J.Chromatogr. 20,374(1965); C.A.64,12183e(1966)
- 1966
- 93 N.A.Adrova, L.K.Prokhorova und M.M.Koton, Bull.Acad.Sc.USSR 1966,1758
- 94 Brit.P.991979(12.5.65), Farbenfabr.Bayer AG; C.A.64, PC 757e(1966)

- 95 G.M.Bogolyubov und A.A.Petrov, J.Gen.Chem.USSR 36,737(1966)
- 96 A.B.Burg, K.K.Joshi und J.F.Nixon, J.Am.Chem.Soc. 88,31(1966)
- 96a A.B.Burg und L.K.Peterson, Inorg.Chem. 5,943(1966)
- 97 A.H.Cowley und W.D.White, Spectrochim.Acta 22,1431(1966)
- 98 V.P.Evdakov und E.K.Shlenkova; Dokl.Akad.Nauk SSSR 168,1323(1966); C.A.65,1325g(1966)
- 98a J.Henens und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 88,1677(1966)
- 99 K.Issleib und Kriemhild Krech, Chem.Ber. 99,1310(1966)
- 100 M.Lustig, J.K.Ruff und Ch.B.Colburn, J.Am.Chem.Soc. 88,3875(1966)
- 101 L.Maier, Helv.Chim.Acta 49,842(1966)
- 101a L.Maier, Helv.Chim.Acta 49,1119(1966)
- 102 J.Michalski und J.Mikolajczyk, Bull.Acad.Pol.Sc. 14,829(1966); C.A.67,11126(1967)
- 103 J.Michalski, W.Stec und A.Zwierzak, Bull.Acad.Pol.Sc. 14,843(1966);
- 104 J.Michalski, W.Stec und A.Zwierzak, Chem.Ind. 1966,856
- 105 Kay L.Paciorek und R.H.Kratzer, J.Org.Chem. 31,2426(1966)
- 106 L.D.Quin und H.G.Anderson, J.Org.Chem. 31,1206(1966)
- 107 J.G.Riess und J.R.v.Wazer, J.Am.Chem.Soc. 88,2539(1966)
- 108 R.W.Rudolph, R.C.Taylor und R.W.Parry, J.Am.Chem.Soc. 88,3729(1966)
- 1967
- 109 Marianne Baudler und H.W.Valpertz, Z.Naturforsch. 22b,222(1967)
- 110 A.H.Cowley, J.Am.Chem.Soc. 89,5990(1967)
- 111 R.S.Davidson, R.A.Sheldon und S.Tripett, J.Chem.Soc.(C) 1967,1547
- 112 V.P.Evdakov und E.J.Alipova, J.Gen.Chem.USSR 37,412(1967)
- 113 E.Fluck und H.Binder, Angew.Chem. 79,903(1967)
- 114 E.Fluck und H.Binder, Inorg.Nucl.Chem.Letters 3,307(1967)
- 115 R.K.Harris, A.R.Katritzky, S.Musierowicz und B.Ternai, J.Chem.Soc.(A) 1967,37
- 116 K.Issleib und B.Walther, Angew.Chem. 79,59(1967)
- 117 R.H.Kratzer und Kay L.Paciorek, J.Org.Chem. 32,853(1967)
- 117a D.J.Mowthorpe und A.C.Chapman, Spectrochim.Acta 23A,451(1967)
- 118 K.V.Nikonov und E.A.Gurylev, Bull.Acad.Sc.USSR 1967,659
- 119 H.Nöth und L.Meinel, Z.Anorg.Allg.Chem. 349,225(1967)
- 119a D.J.Peterson, J.Organomet.Chem. 8,199(1967)
- 120 O.Schmitz-Du Mont, B.Ross und H.Klieber; Angew.Chem. 79,869(1967)
- 121 W.Stec und A.Zwierzak, Canad.J.Chem. 45,2513(1967)
- 122 Thuong-Nguyen-Thanh, Franz.P. 1450400; C.A.66,94695(1967)
- 122a J.Wokulat, Dissertation, Marburg 1967
- 1968
- 123 M.Biddlestone und R.A.Shaw, Chem.Comm. 1968,407
- 124 A.D.Brown jun. und G.M.Kosolapoff, J.Chem.Soc.(C) 1968,839
- 125 A.B.Burg und J.S.Basi, J.Am.Chem.Soc. 90,3301(1968)
- 125a R.C.Dobbie, L.F.Doty und R.G.Cavell, J.Am.Chem.Soc. 90,2015(1968)
- 126 H.Falius, Z.Anorg.Allg.Chem. 356,189(1968)
- 127 T.P.Fehlner, J.Am.Chem.Soc. 90,6062(1968)

- 127a E.G.Finer und R.K.Harris, Chem.Comm. 1968,110
128 K.Gosling und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 90,2011(1968)
129 K.Issleib und F.Krech, J.Organomet.Chem. 15,283(1968)
130 R.Kosfeld, G.Hägele und W.Kuchen, Angew.Chem. 80,794(1968)
131 J.D.Lee, G.W.Goodacre, Naturwissenschaften 55,543(1968)
132 J.F.Nixon, J.Chem.Soc.(A) 1968,2689
133 O.J.Scherer und J.Wokulat, Z.Anorg.Allg.Chem. 361,296(1968)
134 H.Schumann, A.Roth und O.Stelzer, Angew.Chem. 80,240(1968)
135 D.Solan und P.L.Timms, Chem.Comm. 1968,1540

1969

- 136 R.G.Cavell, T.L.Charlton und A.A.Pinkerton,
Chem.Comm. 1969,424;
137 T.L.Charlton und R.G.Cavell, Inorg.Chem. 8,2436(1969)
138 J.M.Cheymol, P.E.Chabrier und M.Selim, Franz.P. 1513206;
C.A. 70,77307(1969)
139 A.H.Cowley und D.S.Dierdorf, J.Am.Chem.Soc. 91,6609(1969)
140 G.Flaskerud, K.E.Pullen und Jeanine M.Shreeve,
Inorg.Chem. 8, 28(1969)
141 K.Issleib und F.Krech, J.prakt.Chem. 311,463(1969)
142 J.D.Lee und G.W.Goodacre, Acta Cryst. B25,2127(1969)
143 H.G.Mardersteig, L.Meinel und H.Nöth,
Z.Anorg.Allg.Chem. 368,254(1969)
144 D.D.Des Marteau, J.Am.Chem.Soc. 91,6211(1969)
145 H.Matschiner, F.Krech und A.Steinert, Z.Anorg.Allg.Chem.
371,256(1969)
145a L.V.Nesterov und N.A.Aleksandrova, J.Gen.Chem.USSR
39,899(1969)
146 J.F.Nixon, J.Chem.Soc.(A) 1969,1087
146a A.N.Pudovik, V.N.Eliseenkov und S.G.Fattakhov,
Bull.Acad.Sc.USSR 1969,2207
147 O.J.Scherer und W.M.Janssen, J.Organomet.Chem. 20,111(1969)
148 O.Schmitz-Du Mont und H.Klieber, Z.Anorg.Allg.Chem.
371,115(1969)
149 W.Stec, A.Zwierzak und J.Michalski,
Bull.Acad.Pol.Sc. 17,587(1969)
150 B.J.Stepanov, E.N.Karpova und A.J.Bokanov, J.Gen.Chem.USSR
39,1514(1969)
150a Farbenfabr. Bayer AG, Leverkusen, pers.Mitteilung

1970

- 151 Margot Becke-Goehring und M.R.Wolf,
Z.Anorg.Allg.Chem. 373,245(1970)
152 A.B.Burg und D.-K.Kang, J.Am.Chem.Soc. 92,1901(1970)
153 V.N.Eliseenkov, A.N.Pudovik, S.G.Fattakhov und N.A.Serkina,
J.Gen.Chem.USSR 40,461(1970)
154 G.Hägele und W.Kuchen, Chem.Ber. 103,2885(1970)
155 R.K.Harris, J.R.Woplin und W.Stec, Chem.Comm. 1970,1391
156 K.Issleib und H.P.Abicht, J.prakt.Chem. 312,456(1970)
156a K.Issleib und B.Walther, J.Organomet.Chem. 22,375(1970)
157 R.Keat, J.Chem.Soc.(A) 1970,1795
157a R.Keat, J.Chem.Soc.(A) 1970,2732
157b R.Keat, W.Sim und D.S.Payne, J.Chem.Soc.(A) 1970,2715
158 J.D.Lee, J.Inorg.Nucl.Chem. 32,3209(1970)
159 H.G.Mardersteig und H.Nöth, Z.Anorg.Allg.Chem.
375,272(1970)

- 160 L.Meinel und H.Nöth, Z.Anorg.Allg.Chem. 373,36(1970)
- 161 I.A.Nuretdinov, E.I.Loginova, L.K.Nikoronova und N.P.Grechkin, Bull.Acad.Sc.USSR 1970,860
- 162 R.W.Rudolph und R.A.Newmark, J.Am.Chem.Soc. 92,1195(1970)
- 163 O.J.Scherer und W.Gick, Chem.Ber. 103,71(1970)
- 164 H.Schumann, A.Roth und O.Stelzer, J.Organomet.Chem. 24,183(1970)
- 164a K.Sommer, Z.Anorg.Allg.Chem. 376,37(1970)
- 165 E.J.Spanier und F.E.Caropreso, J.Am.Chem.Soc. 92,5348(1970)
- 165a W.Stec, A.Zwierzak und J.Michalski, Bull.Acad.Pol.Sc. 18,23(1970)
- 1971
- 166 M.Biddlestone und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.(A) 1971,2715
- 167 V.N.Eliseenkov, N.V.Bureva und A.N.Pudovik, Bull.Acad.Sc.USSR 1971,1898
- 167a H.C.E.Mc Farlane und W.Mc Farlane, Chem.Comm. 1971,889
- 168 J.S.Harman, M.E.Mc Cartney und D.W.Sharp, J.Chem.Soc.(A) 1971(1547)
- 169 D.-K.Kang, K.L.Servis und A.B.Burg, Org.Magn.Res. 3,101(1971)
- 170 J.Koketsu, M.Okamura und Y.Ishii, Inorg.Nucl.Chem.Letters 6,15(1971)
- 171 H.G.Metzinger, Org.Magn.Res. 3,485(1971)
- 172 J.Mikolajczyk, J.Michalski und A.Zwierzak, Chem.Comm. 1971,1257
- 172a I.A.Nuretdinov, V.V.Negrebetskii, A.Z.Yankelevich, A.V.Kessenikh, L.K.Nikonorova, E.I.Loginova, Bull.Acad.Sc.USSR 1974.2460
- 173 K.A.Pëtrov, L.V.Khorkhoyanu und L.V.Burkina, J.Gen.Chem. USSR 41,1206(1971)
- 174 A.A.Pinkerton und R.G.Cavell, J.Am.Chem.Soc. 93,2384(1971)
- 175 A.N.Pudovik, V.N.Eliseenkov, N.A.Serkina und J.P.Lipatova, Bull.Acad.Sc.USSR 1971,954
- 176 A.Schmidpeter und H.Roßknecht, Z.Naturforsch. 26b,81(1971)
- 177 B.V.Timokhin, E.F.Grechkin, A.V.Kalabina, V.D.Dorokhova, G.V.Ratovkii und N.A.Sukhorukova, J.Gen.Chem.USSR 41,2691(1971)
- 178 W.Wolfsberger, H.H.Pickel und H.Schmidbaur, Z.Naturforsch. 26b,979(1971)
- 1972
- 179 R.Appel und G.Saleh, Liebigs Ann.Chem. 766,98(1972)
- 180 D.E.J.Arnold, J.S.Dryburgh, E.A.Ebsworth und D.W.M.Rankin, J.Chem.Soc., Dalton 1972,2518
- 181 T.L.Charlton und R.G.Cavell, Inorg.Chem. 11,1583(1972)
- 182 N.G.Feshchenko, T.V.Kovaleva und A.V.Kirsanov, J.Gen.Chem. USSR 42,277(1972)
- 183 S.Inokawa, Y.Tanaka, H.Yoshida und T.Ogata, Chem.Letters 1972,469
- 184 R.Keat, Phosphorus 1,253(1972)
- 185 E.Niecke und J.F.Nixon, Z.Naturforsch. 27b,467(1972)
- 186 W.Stec, J.R.v.Wazer und N.Goddard, J.Chem.Soc., Perkin II 1972,463
- 187 H.Zoer und A.J.Wagner, Cryst.Struct.Comm. 1,17(1972)

1973

- 188 Marianne Baudler, B.Volland und H.W.Valpertz, Chem.Ber. 106,1049(1973)
189 R.G.Cavell und A.R.Sanger, Inorg.Nucl.Chem.Letters 9,461(1973)
189a A.R.Davies, A.T.Dronsfield, R.N.Haszeldine und D.R.Taylor, J.Chem.Soc., Perkin I 1973,379
190 R.Demuth und J.Grobe, Z.Naturforsch. 28b,219(1973)
191 R.C.Dobbie und M.J.Hopkinson, J.Fluorine Chem. 3,307(1973, 74)
192 J.Ellermann und W.Gruber, Z.Naturforsch. 28b,310(1973)
193 H.Falius, Z.Anorg.Allg.Chem. 396,245(1973)
194 H.Falius und M.Murray, J.Magn.Res. 10,127(1973)
195 K.Gosling und J.L.Miller, Inorg.Nucl.Chem.Letters 9,355(1973)
196 G.Hägele, R.K.Harris und J.M.Nichols, J.Chem.Soc. Dalton 1973,79
196a R.Jefferson, J.F.Nixon, T.N.Painter, R.Keat und L.Stobbs, J.Chem.Soc., Dalton 1973,1414
197 W.Klingen, R.Ott und H.Hahn, Z.Anorg.Allg.Chem. 396,271(1973)
198 W.Klingen, G.Eulenberger und H.Hahn, Z.Anorg.Allg.Chem. 401,97(1973)
199 M.V.Proskurnina, A.L.Chekhun und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 43,63(1973)
200 Yu.A.Veits, A.A.Borisenko, V.L.Foss und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 43,439(1973)
201 W.Wolfsberger und H.Försterling, J.Organomet.Chem. 56,C17(1973)

1974

- 202 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, Inorg.Chem. 13,2346(1974)
203 R.Appel und R.Milker, Chem.Ber. 107,2658(1974)
204 Marianne Baudler und A.Moog, 2.IPC, Prag 1974
205 H.Binder und R.Fischer, Chem.Ber. 107,205(1974)
205a H.Binder und R.Fischer, IUPAC Symp.Inorg.Phosph.Chem., Prag 1974, Abstract 1.6
206 R.C.Dobbie, M.J.Hopkinson und B.P.Straughan, J.Mol.Struct. 13,141(1974)
207 L.F.Doty und R.G.Cavell, Inorg.Chem. 13,2722(1974)
208 T.Emoto, H.Gomi, M.Yoshifuji, R.Okazaki und N.Inamoto, Bull.Chem.Soc.Jap. 47,2449(1974)
209 V.L.Foss, V.V.Kudinova, Yu.A.Veits und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 44,1168(1974)
210 J.Freiberg und H.Seeboth, J.prakt.Chem. 316,545(1974)
211 H.G.Horn und W.Steger, Makromolek.Chem. 175,1777(1974)
212 R.Keat, J.Chem.Soc., Dalton 1974,876
213 I.F.Lutsenko, M.V.Proskurnina und A.L.Chekhun, Phosphorus 4,57(1974)
214 M.V.Proskurnina, A.L.Chekhun und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 44,2080(1974)
215 N.A.Sukhorukova, B.V.Timokhin, E.F.Grechkin und L.M.Sergienko, J.Gen.Chem.USSR 44,434(1974)
216 W.Wolfsberger, Z.Naturforsch. 29b,35(1974)
216a W.Wolfsberger, pers.Mitteilung

1975

- 217 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, J.Inorg.Nucl.Chem. 37,541(1975)
- 218 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, Inorg.Chem. 14,1099(1975)
- 219 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, J.Organomet.Chem. 85,41(1975)
- 220 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, Phosphorus 6,23(1975)
- 221 D.E.J.Arnold und D.W.H.Rankin, J.Chem.Soc., Dalton 1975,889
- 221a H.C.E.Mc Farlane und W.Mc Farlane, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975,582
- 222 Zh.K.Gorbatenko, I.T.Rozhdestvenskaya und N.G.Feshchenko, J.Gen.Chem.USSR 45,2325(1975)
- 222a S.O.Grim und J.D.Mitchell, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975,634
- 223 C.Jongsma, H.Vermeer, F.Bickelhaupt, W.Schäfer und A.Schweig, Tetrahedron 31,2931(1975)
- 224 O.J.Kolodyazhnyi und O.P.Kukhar, J.Gen.Chem.USSR 45,2509(1975)
- 225 O.J.Kolodyazhnyi, J.Gen.Chem.USSR 45,2518(1975)
- 226 E.E.Nifant'ev, I.V.Shilov, V.S.Blagoveshchenskii und I.V.Komlev, J.Gen.Chem.USSR 45,282(1975)
- 227 I.A.Nuretdinov, N.P.Grechkin, L.K.Nikonorova und E.I.Loginova, J.Gen.Chem.USSR 45,1914(1975)
- 228 A.N.Pudovik, T.Kh.Gazizov, A.P.Pashinkin und V.A.Kharlamov, J.Gen.Chem.USSR 45,2092(1975)
- 229 H.Köcknecht, W.P.Lehmann und A.Schmidpeter, Phosphorus 5,195(1975)
- 230 B.V.Timokhin, N.A.Sukhorukova, E.F.Grechkin und V.I.Glukhukh, J.Gen.Chem.USSR 45,2561(1975)
- 231 D.Weber und E.Fluck, Z.Naturforsch. 30b,60(1975)
- 232 O.P.Yakovleva, V.S.Blagoveshchenskii, A.A.Borisenko, E.E.Nifent'ev und S.I.Volk'fkovich, Izv.Akad.Nauk SSSR 1975,2060
- 233 H.Yu.Yow, R.W.Rudolph und L.S.Bartell, J.Mol.Struct., 28,205(1975)

1976

- 234 H.S.Aaron und Linda L.Safraniec, Phosphorus 6,77(1976)
- 235 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, Inorg.Chem. 15,857(1976)
- 236 K.M.Abraham und J.R.v.Wazer, Inorg.Chem. 15,2323(1976)
- 237 F.R.Ahmed, Acta Cryst. B32, 3078(1976)
- 238 S.Aime, R.K.Harris, Elisabeth M.McVicker und M.Fild, J.Chem.Soc., Dalton 1976,2044
- 239 V.S.Blagoveshchenskii, O.P.Yakovlev, A.A.Borisenko, N.V.Zyk, T.S.Kisileva und S.I.Volk'fkovich, Dokl.Akad. Nauk SSSR 230,845(1976); Dokl.Chem. 230,604(1976)
- 240 G.N.Bockermann und R.W.Parry, J.Fluorine Chem. 7,1(1976)
- 241 V.N.Eliseenkov, N.A.Samatova, N.P.Anoshina und A.N.Pudovik, J.Gen.Chem.USSR 46,23(1976)
- 242 V.L.Foss, V.A.Solodenko und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 46,2280(1976)
- 243 V.L.Foss, Yu.A.Veits, N.V.Lukashev und I.F.Lutsenko, J.Organomet.Chem. 121,C27(1976)
- 244 V.L.Foss, Yu.A.Veits, V.A.Solodenko und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 46,1606(1976)
- 245 N.P.Grechkin, I.A.Nuretdinov, L.K.Nikonorova und E.I.Loginova, J.Gen.Chem.USSR 46,1703(1976)

- 246 Z.S.Novikova, S.Ya.Skorobogatova, A.A.Prishenko und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 46,568(1976)
- 247 M.A.Pudovik, M.D.Medvedeva und A.N.Pudovik, J.Gen.Chem.USSR 46.772(1976)
- 247a O.J.Scherer und G.Schnabl, Angew.Chem. 88,845(1976)
- 248 A.Schmidpeter, J.Högel und F.R.Ahmed, Chem.Ber. 109, 1911(1976)
- 248a U.Wannagat und H.Autzen, Z.Anorg.Allg.Chem. 420,119(1976)
1977
- 249 R.Appel und R.Milker, Chem.Ber. 110,3201(1977)
- 249a M.Fild, J.Heinze und W.Krüger, Chem.Ztg. 101,259(1977)
- 250 V.L.Foss, Yu.A.Veits, P.L.Kukhmisterov, V.A.Solodenko und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 47,477(1977)
- 251 V.L.Foss, Yu.A.Veits, P.L.Kukhmisterov und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 47,478(1977)
- 252 V.L.Foss, Yu.A.Veits, N.V.Lukashev, Yu.E.Zwirtka und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 47,479(1977)
- 253 V.L.Foss, Yu.A.Veits, P.L.Kukhmisterov und I.F.Lutsenko Zh.Obshch.Khim. 47,721(1977)
- 254 V.L.Foss, Yu.A.Veits, T.E.Tretjakova und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 47,954(1977)
- 255 V.L.Foss, Yu.A.Veits und I.F.Lutsenko, Phosphorus and Sulfur 3,299(1977)
- 256 H.H.Karsch und H.Schmidbaur, Z.Naturforsch. 32b,762(1977)
- 257 Z.S.Novikova, A.A.Prishchenko und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 47,775(1977)
- 258 A.Schmidpeter und F.Zwaschka, Angew.Chem. 89, im Druck (1977)
- 259 W.H.Dalgleish, R.Keat, A.L.Porter und R.A.Shaw, J.Chem.Soc., Dalton 1977,1505
- 260 D.E.J.Arnold, E.R.Cromie und D.W.H.Rankin, J.Chem.Soc. Dalton 1977,1999
- 261 I.J.Colquhoun und W.Mc Farlane, J.Chem.Soc., Dalton 1977,1674

299 W.Zeiß, unveröffentlicht

300 J.Högel, unveröffentlicht bzw. diese Arbeit

2. Literaturverzeichnis zur übrigen Arbeit

- 301 T.D.Farr, "Phosphorus Properties of the Element and its Compounds", TVA 1950, Chem.Eng.Rept. No 8
- 302 G.Herzberg, "The Structure of Diatomic Molecules", van Nostrand, New York 1950
- 303 F.Seel und K.Rudolph, Z.Anorg.Allg.Chem. 363,233(1968)
- 304 C.Brown, M.Murray und R.Schmutzler, J.Chem.Soc.(C) 1970,878
- 305 M.Fild und R.Schmutzler, J.Chem.Soc.(A) 1969,840
- 306 L.Horner, P.Beck und R.Luckenbach, Chem.Ber. 101,2899(1968)
- 307 L.Horner und J.Döriges, Tetrahedron Letters 1965,763
- 308 M.L.Kaufmann und C.E.Griffin, Tetrahedron Letters 1965,769
- 309 R.Appel, R.Milker und J.Ruppert, Z.Anorg.Allg.Chem. 429,69(1977)
- 310 L.A.Peacock und R.A.Geanangel, Inorg.Chem. 15,244(1976)
- 311 H.Hoffmann, R.Grünwald und L.Horner, Chem.Ber. 93,861(1960)
- 312 F.Seel und K.D.Vellemann, Chem.Ber. 104,2967(1971)
- 313 F.Seel und K.D.Vellemann, Chem.Ber. 104,2972(1971)
- 314 F.Ramirez und E.A.Tsolis, J.Am.Chem.Soc. 92,7553(1970)
- 315 L.R.Grant und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 84,1834(1962)
- 316 W.Malisch und M.Kuhn, J.Organomet.Chem. 73,C1(1974)
- 317 S.F.Spangenberg und H.H.Sisler, Inorg.Chem. 8,1006(1969)
- 318 J.C.Summers und H.H.Sisler, Inorg.Chem. 9,862(1970)
- 319 W.Seidel, Dissertation, Universität Jena 1959
- 320 W.Seidel, Z.Anorg.Allg.Chem. 330,141(1964)
- 321 K.Issleib und M.Hoffmann, Chem.Ber. 99,1320(1966)
- 322 K.Issleib und A.Tzschach, Chem.Ber. 92,1462(1959)
- 323 N.G.Feshchenko, Z.K.Gorbatenko und A.V.Kirsanov, J.Gen.Chem. USSR 39,2536(1969)
- 324 A.B.Burg, J.Inorg.Nucl.Chem. 33,1575(1971)
- 325 G.Märkl, Angew.Chem. 75,859(1963)
- 326 N.G.Feshchenko und V.G.Kostina, J.Gen.Chem.USSR 45,269(1975)
- 327 H.Nöth und H.J.Vetter, Chem.Ber. 96,1816(1963)
- 328 R.W.Kopp, A.C.Bond und R.W.Parry, Inorg.Chem. 15,3042(1976)
- 329 Ch.W.Schultz und R.W.Parry, Inorg.Chem. 15,3046(1976)
- 330 M.G.Thomas, Ch.W.Schultz und R.W.Parry, Inorg.Chem. 16,994(1977)
- 331 N.G.Feshchenko, T.I.Alekseeva und A.V.Kirsanov, J.Gen.Chem. USSR 38,533(1968)
- 332 M.F.Alí und G.S.Harris, Chem.Comm. 1966,819
- 333 W.-W.DuMont und H.J.Kroth, J.Organomet.Chem. 113,C35(1976)
- 334 T.Austad, T.Rød, K.Åse, J.Songstad und A.H.Norbury, Acta Chem.Scand. 27,1939(1973)
- 335 A.Michaelis und H.Köhler, Chem.Ber. 10,807(1877)
- 336 J.J.Daly, J.Chem.Soc. 1964,6147
- 337 a) U.Schmidt und I.Boie, Angew.Chem. 78,1061(1966)
b) U.Schmidt, I.Boie, Ch.Osterroht, R.Schroer und H.F.Grützmacher, Chem.Ber. 101,1381(1968)
- 338 W.Mahler, J.Am.Chem.Soc. 86,2306(1964)
- 339 A.Ecker und U.Schmidt, Chem.Ber. 106,1453(1973)
- 340 U.Schmidt, Angew.Chem. 87,535(1975)
- 341 A.B.Burg und W.Mahler, J.Am.Chem.Soc. 83,2388(1961)
- 342 A.H.Cowley, T.A.Furtsch und D.S.Dierdorf, J.Am.Chem.Soc. 91,6609(1969)
- 343 D.Weber und E.Fluck, Z.Anorg.Allg.Chem. 424,103(1976)
- 344 H.C.E.McFarlane und W.McFarlane, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972,1189

- 345 V.L.Foss, Yu.A.Veits, V.V.Kudinova, A.A.Borisenko und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem. USSR 43,944(1973)
- 346 Ch.W.Schultz und R.W.Rudolph, J.Am.Chem.Soc.93,1898(1971)
- 347 D.H.Brown, K.D.Crosbie, G.W.Fraser und D.W.A.Sharp; J.Chem.Soc. (A) 1969,551
- 348 T.Kesavadas und D.S.Payne, J.Chem.Soc. (A) 1967,1001
- 349 J.A.Gibson, G.-V.Röschenthaler und R.Schmutzler, J.Chem.Soc., Dalton 1975,918
- 350 K.Issleib und A.Tzschach, Chem.Ber. 93,1852(1960)
- 351 D.Weber, G.Heckmann und E.Fluck, Z.Naturforsch. 31b,81(1976)
- 352 G.Becker, Z.Anorg.Allg.Chem., a) 423,242(1976); b) 430,66 (1977); G.Becker und H.P.Beck, c) ibid.430,77(1977); d) 430,91(1977);
- 353 E.Fluck und H.Binder, a) Angew.Chem. 78,677(1966); b) Z.Anorg.Allg.Chem. 354,113(1967); c) ibid. 377,298(1970)
- 354 E.Fluck, P.J.Retuert und H.Binder, a) Z.Anorg.Allg.Chem. 397,225(1973); b) Phosphorus 2,163(1973)
- 355 a) E.Lindner und H.Schleß, Chem.Ber. 99,3331(1966); b) E.Lindner und H.Beer, Chem.Ber. 105,2802(1970); c) ibid. 105,3261(1972)
- 356 A.Michaelis und R.Kaehne, Chem.Ber. 31,1048(1898)
- 357 A.E.Arbusov, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 38,687(1906); C. 1906,1639
- 358 A.Schmidpeter und H.Röbcknecht, Angew.Chem. 81,572(1969)
- 359 H.Röbcknecht, Dissertation, Universität München 1971
- 360 C.A.Streuli, Analyt.Chem. 32,985(1960)
- 361 a) E.Berliner und L.H.Liu, J.Am.Chem.Soc. 75,2417(1953) b) D.McDaniel und H.C.Brown, J.Org.Chem. 23,420(1958) c) G.P.Schiemenz, Angew.Chem. 78,605(1966)
- 362 K.Blanck, Dissertation, Universität München 1975
- 363 J.O.Edwards und R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 84,16(1961)
- 364 R.F.Hudson, Coordin.Chem.Rev. 1,89(1966)
- 365 a) A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem. 80,197(1968) b) A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary und C.Weingand, Z.Anorg.Allg.Chem. 394,171(1972)
- 366 J.E.Huheey, J.Chem.Education 40,153(1963)
- 367 E.Fluck, Chemiker-Ztg. 88,951(1964)
- 368 A.H.Cowley, Chem.Rev. 65,617(1965)
- 369 E.Fluck, "Preparative Inorganic Reactions" 5,103, Interscience Publishers, New York 1968
- 370 A.B.Burg, Accounts of Chem.Research 2,353(1969)
- 371 A.H.Cowley, "Compounds Containing Phosphorus-Phosphorus Bonds", Dowden, Hutchinson and Ross Inc. Stroudsburg PA 1973
- 372 Methoden der Organischen Chemie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1963/1964; K.Sasse, Bd. 12I, 182,215,216,336, Bd. 12II, 1,2, 118,122
- 373 Top.Phosph.Chem., Vol 1-8,Interscience Publishers, New York 1964-1976
- 374 Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience New York 1972-1976, a) L.Maier, 1,289; b) W.A.Frank, 4,255; c) L.A.Hamilton und P.S.Landis, 4,463; d) Marianne Baudler, 5,1; e) W.Gerard und H.R.Hudson, 5,21
- 375 J.Emsley und D.Hall, "The Chemistry of Phosphorus", p.454 ff. Harper and Row Publishers, London 1976
- 376 Chem.Inform., Jahrgänge 1970-1977, Verlag Chemie Weinheim
- 377 Organophosph.Chem.; Vol.1-7, Chem.Soc.London 1970-1977
- 378 E.Fluck, J.R.v.Wazer und L.C.D.Groenweghe, J.Am.Chem.Soc. 81,6363(1959)

- 379 O.N.Nuretdinova, Dokl.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 217,1332(1974)
- 380 O.J.Scherer und G.Schieder, Angew.Chem. 80,83(1968)
- 381 a) G.Bergerhoff, O.Hammes, J.Falbe, B.Tihanyi, J.Weber und W.Weisheit, Tetrahedron 27,3593(1971)
b) J.Falbe, H.Tummes, J.Weber und W.Weisheit, Tetrahedron 27,3603(1971)
- 382 W.Saenger, J.Org.Chem. 38,253(1973)
- 383 S.N.Zdorova, Z.S.Novikova und I.F.Lutsenko, J.Gen.Chem.USSR 46,1201(1976)
- 384 K.A.Petrov, N.K.Bliznyuk und V.E.Burigin, J.Gen.Chem.USSR 29,1460(1959)
- 385 J.E.Griffith und A.B.Burg, Proc.Chem.Soc.(London) 1961,12; diess., J.Am.Chem.Soc. 84,3442(1962)
- 386 a) D.D.Magnelli, G.Tesi, J.U.Lowe und M.E.Quistion Inorg.Chem. 5,457(1966)
b) E.E.Nifant'ev, A.I.Zavalishina, S.F.Sorokina und A.A.Borisenko, Zh.Obshch.Khim. 46,471(1976)
- 387 K.Moedritzer, J.Inorg.Nucl.Chem. 22,19(1961)
- 388 K.Issleib, B.Walther und E.Fluck, Z.Chem. 8,67(1968)
- 389 R.F.Hudson, Pure and Applied Chem. 2,371(1964)
- 390 E.Lindner und K.M.Matejcek, Z.Anorg.Allg.Chem. 376,28(1970)
- 391 R.A.Zingaro, K.J.Irgolic, D.H.O'Brien und L.J.Edmonson jr., J.Am.Chem.Soc. 93,5677(1971)
- 392 J.E.Griffith und A.B.Burg, Proc.Chem.Soc.(London) 1961,12
- 393 R.C.Dobbie, J.Chem.Soc.(A) 1971,2894
- 394 G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", p.144, J.Wiley und S., New York 1950
- 395 H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 105,3574(1972)
- 396 J.B.Mishra und A.B.Burg, Inorg.Chem. 11,664(1972)
- 397 P.Nylen, Z.Anorg.Allg.Chem. 229,36(1976)
- 398 A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 88,4298(1966)
- 399 A.B.Burg und D.M.Parker, J.Am.Chem.Soc. 92,1898(1970)
- 400 Marianne Baudler, Th.Vakratsas, D.Koch und K.Kipker, Z.Anorg.Allg.Chem. 408,225(1974); 411,192(1975)
- 401 Marianne Baudler, D.Koch, Th.Vakratsas, E.Tolls und K.Kipker, Z.Anorg.Allg.Chem. 413,239(1975)
- 402 a) Marianne Baudler, D.Koch, E.Clef, Th.Vakratsas, E.Tolls und H.Sandmann, Z.Naturforsch. im Druck;
b) Th.Vakratsas, Dissertation, Universität Köln 1974
- 403 L.Maier, Helv.Chim.Acta 46,1812(1963)
- 404 W.Mahler, J.Am.Chem.Soc. 86,2306(1964)
- 405 Marianne Baudler, J.Vesper, P.Jankes und H.Sandmann, Angew.Chem. 83,1019(1971)
- 406 P.R.Hoffmann und K.G.Caulton, Inorg.Chem. 14,1977(1975)
- 407 Marianne Baudler, J.Vesper, B.Kloth, D.Koch und H.Sandmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 431,39(1977)
- 408 a) F.G.Mann und M.J.Pragnell, J.Chem.Soc.(C) 1966,916
b) F.G.Mann und H.J.Mercer, J.Chem.Soc., Perkin I 1972, 1631 u. 2548
- 409 Marianne Baudler, H.W.Valpertz und K.Kipker, Chem.Ber. 100,1766(1967)
- 410 Marianne Baudler, B.Kloth, D.Koch und E.Tolls, Z.Naturforsch. 30b,340(1975)
- 411 J.G.Penney und G.M.Sheldrick, J.Chem.Soc.(A) 1971,1100

- 412 A.M.Griffin, P.C.Minshall und G.M.Sheldrick,
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976,809
- 413 D.E.C.Corbridge, "The Structural Chemistry of Phosphorus",
Elsevier, Amsterdam 1974
- 414 E.Fluck, N.Yutronie und W.Haubold, Z.Anorg.Allg.Chem. 420,
247(1976)
- 415 G.Fritz und W.Hölderlich, Naturwissenschaften 62,573(1975)
- 416 W.Dahlmann und H.G.v.Schnering, Naturwissenschaften 59,
420(1972)
- 417 G.Hägele, W.Kuchen und H.Steinberger,
Z.Naturforsch. 29b,349(1974)
- 418 F.Seel und K.D.Velleman, Chem.Ber. 105,406(1972)
- 419 H.-J.Kleiner, Liebigs Ann.Chem. 1974,751
- 420 H.R.Hays, J.Org.Chem. 33,3690(1968)
- 421 E.G.Finer und R.K.Harris,
J.Mol.Phys. 12,457(1967); 13,65(1967)
- 422 A.Schmidpeter, K.Blanck, H.Eiletz, H.Smetana und C.Weingand,
Syn.React.Inorg.Metal-Org.Chem. 7,1(1977)
- 423 D.E.C.Corbridge, Top.Phosph.Chem. 6,303(1969)
- 424 a) P.Haake, J.P.Mc Neal und E.J.Goldsmith,
J.Am.Chem.Soc. 90,715(1968)
b) K.Bergesen und M.Bjoroy, Acta Chem.Scand. 27,1103(1973)
- 425 H.Goldwhite, Chem.Ind.(London) 1964,494
- 426 E.G.Finer, J.Molecular Spectroscopy 23,104(1967)
- 427 K.Schumann und A.Schmidpeter, Phosphorus 3,51(1973)
- 428 K.Schumann, Dissertation S.77 ff., Universität München 1972
- 429 A.Schmidpeter und H.Eiletz, Chem.Ber. 109,2340(1976)
- 430 H.Eiletz, Dissertation, Universität München 1976
- 431 A.Schmidpeter, K.Blanck und J.Högel,
Z.Naturforsch. 31b,1466(1976)
- 432 S.Grim, W.McFarlane, E.Davidoff und J.Marts,
J.Phys.Chem. 70,581(1966)
- 433 E.G.Finer und R.K.Harris, Progress in NMR-Spectroscopy 6,
61(1971)
- 434 A.Schmidpeter und H.Eiletz, Chem.Ber. 108,1454(1975)
- 435 R.K.Harris, Canad.J.Chem. 42,2275(1964)
- 436 N.V.Mani, F.R.Ahmed und W.H.Barnes, Acta Cryst. 21,375(1966)
- 437 J.E.Huheey, J.Phys.Chem., a) 69,3284(1965), b) 70,2086(1966)
- 438 A.D.Norman, J.Organomet.Chem. 28,81(1971)
- 439 P.G.Harrison, S.E.Ulrich und J.J.Zuckermann,
J.Am.Chem.Soc. 93,2307(1971)
- 440 H.Elser und H.Dreeskamp, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73,
619(1969)
- 441 H.Schumann, W.-W.Du Mont und H.-J.Kroth,
Chem.Ber. 109,237(1976)
- 442 H.Schumann und Ulrike Arbenz, J.Organomet.Chem. 22,411(1970)
- 443 H.Schumann, P.Schwabe und O.Stelzer, Chem.Ber. 102,2900(1969)
- 444 H.Schumann und H.-J.Kroth, Z.Naturforsch. 29b,573(1974)
- 445 O.J.Scherer und G.Schieder, Chem.Ber. 101,4184(1968)
- 446 O.J.Scherer und W.Gick, Chem.Ber. 104,1490(1971)
- 447 A.Schmidpeter, K.Blanck und F.R.Ahmed, Angew.Chem. 88,505(1976)
- 448 A.Schmidpeter und C.Weingand, Z.Naturforsch. 24b,177(1969)
- 449 J.Ebeling, Dissertation S.70, Universität München 1968
- 450 H.R.Allcock, "Phosphorus-Nitrogen Compounds", p.279 ff.
Academic Press, New York-London 1972
- 451 H.R.Allcock, R.L.Kugel und G.Y.Moore, Inorg.Chem. 14,2821(1975)

- 452 R.T.Oakley und N.L.Paddock, Canad.J.Chem. 55,3651(1977)
453 G.Thomas, Chemiker Ztg. 85,567(1961)
454 Pure Appl.Chem. 45,219(1976)
455 Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)
Bd. 12 I, G.Thieme-Verlag Stuttgart 1963
a) 202, b) 212, c) 239, d) 244, e) 275, f) 615
456 L.Maier, Helv.Chim.Acta 46,2668(1963)
457 L.Maier, Helv.Chim.Acta 49,1249 und 1718(1966)
458 W.Haubold und Margot Becke-Goehring, Z.Anorg.Allg.Chem.
372,273(1970)
459 O.I.Kolodyazhnyi, Zh.Obshch.Khim. 47,2159(1977)
460 C.H.Birum und C.N.Matthews, J.Am.Chem.Soc. 88,4198(1966)

Bisherige Veröffentlichungen

- 1) A.Schmidpeter, J.Högel und F.R.Ahmed, Chem.Ber. 109,1911(1976)
2,2'-Dimethyl-oktaphenyl-2,2'-bi[cyclotri(phosphazen)yl]
2) A.Schmidpeter, K.Blanck und J.Högel, Z.Naturforsch. 31b,1466
(1976): Bis[cyclotri(phosphazen)yl]oxide
3) A.Schmidpeter und J.Högel, Chem.Ber. 111, im Druck (1978):
Phosphino-cyclotri(phosphazene)

Lebenslauf

Johann W.F.Högel,

geboren am 26.3.1939 in Augsburg,

Eltern: Dr.oec.publ.Max Högel, Redakteur und Schriftsteller,

Dr.oec.publ.Maria Högel, geb.Wertenson, Diplomvolkswirtin,
in München ansässig seit 1963,

verheiratet seit Febr.1969 mit Dr.rer.nat.Agnes Högel, geb.Betz,
Diplomchemikerin,

im Juli 1969 wurde unser Sohn Martin geboren.

Werdegang:

1945 - 1949 Volksschule in Diessen am Ammersee

1949 - 1953 Hum.Gymnasium in Weilheim/Obb.

1953 - 1958 Hum.Gymnasium bei St.Anna in Augsburg

1958 Reifeprüfung

1959 - 1961 Soldat auf Zeit, Reserveoffizier der Bundesmarine

1961 - 1969 Studium der Chemie und der Naturwissenschaften
an der Universität München

Nov. 1964 Diplomvorprüfung

Mai 1968 Diplomhauptprüfung

Herbst 1968- Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit am Insti-

Sommer 1977 tut für Anorganische Chemie der Universität München

Okt. 1971- Promotionsstipendium des Freistaates Bayern

März 1974 und Graduiertenförderung

1974 - 1975 Bearbeitung von spektroskopischen Rechenproblemen

